

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Природа коэффициента Пуассона аморфных полимеров и стёкол и его связь со структурно-чувствительными свойствами

Д.С. Сандитов

Представлены обзор и анализ работ, касающихся природы коэффициента Пуассона и стеклообразных систем. Величина μ является более выраженным структурно-чувствительным свойством, чем модули упругости. Рассмотрено обоснование однозначной связи μ с параметром Грюнайзена. В связи с этим выделена проблема взаимосвязи гармонических (линейных) и ангармонических (нелинейных) характеристик. Коэффициент Пуассона оказывается однозначной функцией параметров, характеризующих динамические свойства, критические процессы, и является чувствительным к динамике решётки и межатомно-молекулярному строению стёкол. Обсуждаются структурные особенности изотропных твёрдых тел с отрицательным коэффициентом Пуассона (коэффициентом поперечной деформации).

Ключевые слова: коэффициент поперечной деформации, потенциал межатомного взаимодействия, ангармонизм, упругие постоянные, ауксетики, аморфные органические полимеры, неорганические стёкла

PACS numbers: 62.20.-x, 63.20.Ry, 81.05.Kf

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.05.038574>

Содержание

1. Введение (355).
 2. Связь коэффициента Пуассона с динамикой решётки (356).
 3. Коэффициент поперечной деформации и нелинейность силы межатомного взаимодействия (коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена) (357).
 4. О взаимосвязи гармонических и ангармонических величин. Термодинамический и решёточный параметры Грюнайзена (358).
 5. Микроскопическая трактовка параметра Грюнайзена. Коэффициент Пуассона и предельная упругая деформация межатомной связи (359).
 6. Потеря устойчивости твёрдого тела при сдвиге и коэффициент поперечной деформации (361).
 7. Коэффициент Пуассона и замороженная обратимая деформация стёкол (362).
 8. Коэффициент поперечной деформации как характеристика изменения объёма деформируемого тела (363).
 9. Теория Кузьменко (363).
 10. Теория Пинеды (364).
 11. Модель случайно упакованных сфер (364).
 12. Коэффициент Пуассона и рассеяние света от стёкол (366).
 13. Упругие модули и коэффициент поперечной деформации (366).
 14. Связь коэффициента Пуассона с вязкостью стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость – стекло (368).
 15. Заключение (369).
- Список литературы (369).

Д.С. Сандитов

Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, ул. Смолина 24а, 670000 Улан-Удэ, Российская Федерация; Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой 6, 670047 Улан-Удэ, Российская Федерация
E-mail: sanditov@bsu.ru

Статья поступила 26 марта 2019 г.,
после доработки 31 мая 2019 г.

1. Введение

Коэффициент Пуассона μ , который иногда называют коэффициентом поперечной деформации, равен отношению относительной поперечной деформации тела $\varepsilon_z = \Delta r/r$ к его относительному продольному удлинению $\varepsilon_x = \Delta l/l$ при одноосном растяжении:

$$\mu = -\frac{\Delta r/r}{\Delta l/l}. \quad (1)$$

По Ландау и Лифшицу [1] у изотропных твёрдых тел диапазон разрешённых значений μ определяется по известной формуле теории упругости ($B \geq 0, G \geq 0$):

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

В соответствии с этим соотношением при равенстве нулю модуля объёмного сжатия, $B = 0$, коэффициент Пуассона равен нижнему пределу $\mu = -1$, а когда модуль сдвига равен нулю, $G = 0$, получаем верхний предел $\mu = 0,5$. Таким образом, μ может изменяться в интервале [1]

$$-1 \leq \mu \leq 0,5.$$

Как видим, теоретически возможно существование твёрдого тела с отрицательным коэффициентом поперечной деформации, $\mu < 0$. Это означает, что при одноосном растяжении стержня из такого материала вместо поперечного сжатия ($\Delta r < 0$) происходит его поперечное расширение ($\Delta r > 0$), что, вообще говоря, противоречит здравому смыслу. Однако в последнее время появились публикации (см. обзор [2]), убедительно показывающие существование изотропных твёрдых тел с отрицательным коэффициентом Пуассона [2–7]. В 1987 г., по-видимому, впервые был синтезирован полимерный изотропный пеноматериал с коэффициентом поперечной деформации $\mu = -0,7$ [3, 4]. Такие материалы стали назы-

ваться ауксетичными или ауксетиками [2, 7] (от греческого *aixetos* — разбухающий).

Наряду с этим необычным явлением обнаружены другие "аномалии", например однозначная связь коэффициента Пуассона с параметром Грюнайзена γ_D — мерой нелинейности силы межатомного взаимодействия (ангарамонизма) [8, 9] — и с неупругой деформацией твёрдых тел [10, 11]. В определении коэффициента Пуассона (1) речь идёт о "тихих" статических упругих деформациях, однако μ оказывается однозначной функцией параметров, характеризующих динамические, критические процессы.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что, в отличие от упругих модулей, величина μ выражает особенности не только прямой деформации в направлении действия внешней силы, но и поперечной деформации, происходящей в направлении, не совпадающем с направлением действия силы. Прямая деформация ε_x определяется непосредственным сопротивлением тела в направлении действия деформирующей силы, а поперечная деформация ε_z зависит от того, как это тело передаёт внешнее воздействие в других направлениях. Последнее зависит от особенностей атомно-молекулярного строения тела и динамики решётки. По этим и другим причинам коэффициент Пуассона оказывается более выраженным структурно-чувствительным свойством, чем упругие модули, хотя он изменяется в небольших пределах.

В настоящем обзоре предлагается анализ работ, касающихся природы коэффициента Пуассона стеклообразных твёрдых тел. Основное внимание уделяется связи величины μ с динамическими свойствами этих систем и её интерпретации в рамках теоретических подходов по данной тематике.

В разделах 2–7 рассмотрена в основном связь коэффициента поперечной деформации μ с рядом структурно-чувствительных механических и тепловых свойств неорганических стёкол и аморфных органических полимеров, а также некоторых кристаллических твёрдых тел. В разделах 8–14, которые условно можно назвать теоретическими, приводятся определённые суждения о природе коэффициента Пуассона стеклообразных твёрдых тел, основанные главным образом на теориях Кузьменко, Пинеды и модели Берлина, Ротенбурга и Басерста.

2. Связь коэффициента Пуассона с динамикой решётки

Известно, что при статическом упругом нагружении твёрдых тел помимо изменения их внешних размеров и формы происходят "невидимые" внутренние изменения динамического характера, например изменение частоты колебаний атомов в нагруженном теле [12].

Микитишин [13] обратил внимание на тот факт, что динамика решётки зависит от коэффициента Пуассона через зависимость последнего от параметров межатомного потенциала. Величина $(1-2\mu)$, тесно связанная с относительной объёмной деформацией (см. раздел 8), оказывается, зависит от тепловых колебаний решётки и (в той или иной степени) от температуры Дебая θ_D . Для изотропных структур гранецентрированного и объёмно-центрированного куба зависимость $(1-2\mu)$ от отношения $\theta_D \sqrt{m} / T_{ev}$ (T_{ev} — температура испарения, m — атомная масса) является линейной — экспериментальные точки

ложатся на прямые (см. рис. 2 в работе [13]):

$$\frac{\theta_D \sqrt{m}}{T_{ev}} \sim 1 - 2\mu.$$

Поскольку произведение $\theta_D \sqrt{m}$ определяется среднеквадратичным смещением атома из равновесного положения $\langle \Delta r^2 \rangle$, можно рассматривать его как своеобразный аналог атомного смещения Δr_m и, следовательно, элементарного объёма делокализации атома $\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m$ в стеклообразных твёрдых телах [14]:

$$\Delta v_e = \frac{RT_g}{f_g B},$$

где πd^2 — площадь эффективного сечения атома, Δr_m — предельное смещение атома из локального равновесного положения, R — газовая постоянная, f_g — доля флюктуационного объёма, замороженная при температуре стеклования T_g , B — модуль объёмного сжатия.

Поэтому по аналогии с указанной выше линейной зависимостью следует ожидать определённой корреляции между объёмом делокализации атома Δv_e и функцией коэффициента Пуассона $(1-2\mu)$:

$$\Delta v_e \sim 1 - 2\mu.$$

В самом деле, у ряда неорганических стёкол и аморфных полимеров наблюдается линейная корреляция между функцией $(1-2\mu)$ и элементарным объёмом Δv_e , необходимым для смещения атома из равновесного положения (рис. 1, 2) [15]. Таким образом, коэффициент

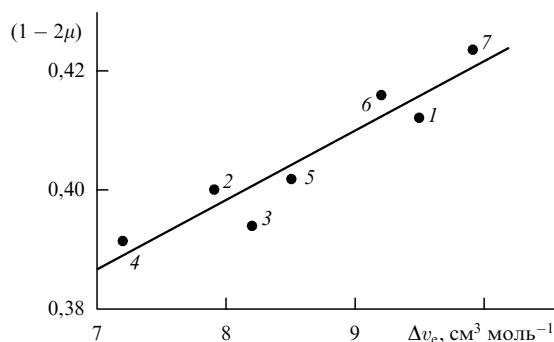


Рис. 1. Зависимость функции коэффициента Пуассона $(1-2\mu)$ от объёма делокализации атома Δv_e для фосфатных стекол систем $\text{NaPO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ и $\text{NaPO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$. Содержание Li_2SO_4 (мол. %): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30; Na_2SO_4 (мол. %): 5 — 10, 6 — 20, 7 — 30.

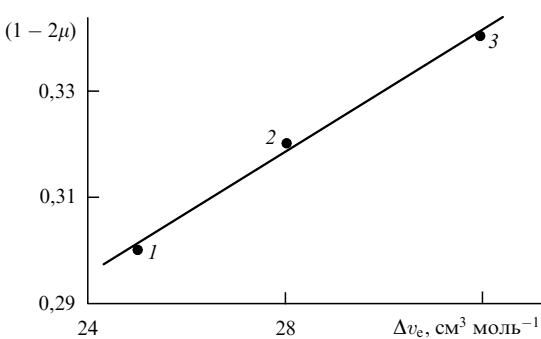


Рис. 2. Зависимость $(1-2\mu)$ от Δv_e у аморфных полимеров: 1 — поливинилхлорид, 2 — полистирол, 3 — полиметилакрилат.

Пуассона определённым образом связан с динамикой решётки, со смещением частицы из равновесного положения (с амплитудой её колебаний).

3. Коэффициент поперечной деформации и нелинейность силы межатомного взаимодействия (коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена)

Разберём связь коэффициента поперечной деформации μ с параметром Грюнайзена γ_D , который входит в уравнение состояния твёрдых тел и служит мерой ангармонизма колебаний решётки и нелинейности силы межатомного взаимодействия. Параметр γ_D определяется изменением частоты нормальных мод колебаний решётки v в зависимости от изменения объёма системы,

$$\gamma_D = -\frac{V}{v} \frac{\partial v}{\partial V} = -\frac{\partial \ln v}{\partial \ln V}. \quad (3)$$

Обходя трудности, обусловленные изменением частоты колебаний решётки при переходе от одной колебательной моды к другой, Грюнайзен исходя из уравнения состояния вывел формулу

$$\gamma_D = \frac{\beta BV}{C_V}, \quad (4)$$

с помощью которой можно вычислять γ_D из экспериментальных данных о коэффициенте объёмного теплового расширения β , изотермическом модуле объёмного сжатия B , молярном объёме V и молярной теплоёмкости C_V .

Наряду с уравнением Грюнайзена (4) предложены другие способы расчёта γ_D . Опираясь на теорию упругости, молекулярную акустику и термодинамику, Леонтьеву [16] удалось усреднить частоту колебаний решётки и непосредственно из определения параметра Грюнайзена (3) вывести следующее соотношение:

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \frac{B_A}{\rho v_q^2}, \quad (5)$$

где B_A — адиабатический модуль объёмного сжатия, ρ — плотность, v_q — средняя квадратичная скорость волн деформации, квадрат которой является инвариантом суммы квадратов скоростей распространения продольных (v_l) и поперечных (v_s) упругих волн,

$$v_q^2 = \frac{v_l^2 + 2v_s^2}{3}. \quad (6)$$

На рисунке 3 сопоставляются результаты расчёта γ_D по уравнениям Грюнайзена (4) и Леонтьева (5) для ряда твёрдых тел (табл. 1) [17]. Как видно, в первом приближении наблюдается удовлетворительное согласие между этими соотношениями. Отклонения от данной корреляции для некоторых твёрдых тел обусловлены, по-видимому, главным образом разбросом значений γ_D , полученных разными исследователями. Например, для алюминия по трём источникам параметр Грюнайзена составляет 2,1, 2,3 и 2,4 [18].

Используя выражение для модуля сдвига $G = \rho v_s^2$ и формулу (6) для v_q^2 , преобразуем уравнение Леонтьева (5):

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \frac{B_A}{\rho v_s^2} \frac{v_s^2}{v_q^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{G} \right) \frac{3}{(v_l/v_s)^2 + 2}.$$

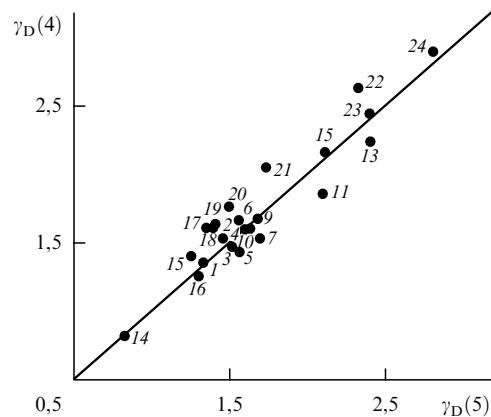


Рис. 3. Сравнение значений параметра Грюнайзена γ_D , рассчитанных по уравнению Грюнайзена (4) и по формуле Леонтьева (5), для различных кристаллов. Номера точек соответствуют номерам твёрдых тел в табл. 1.

Таблица 1. Сопоставление результатов расчёта параметра Грюнайзена γ_D по уравнениям Грюнайзена (4), Леонтьева (5) и Беломестных – Теслевой (7) (использованы данные [8, 17, 18])

№	Элементы и соединения	μ	γ_D		
			Грюнайзен (4)	Леонтьев (5)	Беломестных – Теслевой (7)
1	LiF	0,214	1,34	1,35	1,34
2	NaCl	0,243	1,46	1,53	1,47
3	LiCl	0,245	1,52	1,47	1,48
4	KCl	0,259	1,60	1,60	1,54
5	NaF	0,234	1,57	1,44	1,43
6	NaBr	0,270	1,56	1,65	1,60
7	LiBr	0,256	1,70	1,53	1,53
8	KBr	0,283	1,68	1,67	1,67
9	Fe	0,292	1,68	1,68	1,72
10	KI	0,265	1,63	1,60	1,57
11	Co	0,357	2,10	1,85	2,19
12	Al	0,340	2,11	2,16	2,05
13	Ag	0,379	2,40	2,24	2,40
14	Be	0,034	0,83	0,83	0,82
15	Y	0,245	1,25	1,40	1,48
16	NaNO ₃	0,257	1,31	1,27	1,53
17	NaClO ₃	0,270	1,37	1,61	1,60
18	Th	0,254	1,40	1,61	1,52
19	Mg	0,270	1,41	1,64	1,60
20	RbBr	0,267	1,50	1,76	1,59
21	Ta	0,337	1,73	2,05	2,03
22	AgBr	0,396	2,33	2,65	2,58
23	Pd	0,374	2,40	2,44	2,35
24	Au	0,420	2,80	2,90	2,88

Далее с помощью известных выражений теории упругости [1]:

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \frac{1+\mu}{1-2\mu}, \quad \left(\frac{v_l}{v_s} \right)^2 = \frac{2-2\mu}{1-2\mu},$$

в приближении $B_A \approx B$ приходим к формуле Беломестных – Теслевой [8]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \frac{1+\mu}{2-3\mu}, \quad (7)$$

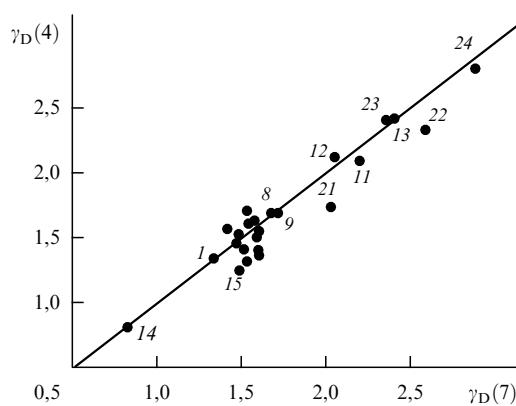


Рис. 4. Сравнение значений параметра Грюнайзена γ_D , рассчитанных по уравнению Грюнайзена (4) и по формуле Беломестных–Теслевой (7), для различных кристаллов. Номера точек соответствуют номерам твёрдых тел в табл. 1.

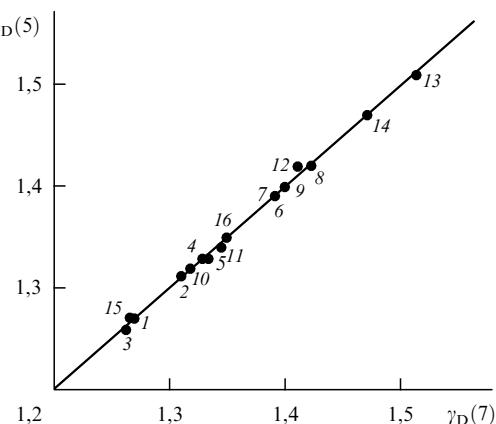


Рис. 5. Сравнение значений параметра Грюнайзена, рассчитанных по уравнению Леонтьева (5) и по формуле Беломестных–Теслевой (7), для натриевоалюмосиликатных стёкол. Номера точек соответствуют номерам стёкол в табл. 2.

Таблица 2. Упругие свойства и параметр Грюнайзена натриевоалюмосиликатных стёкол (использованы данные [19])

№	Состав по синтезу, мол. %			ρ , 10^{-3} кг м $^{-3}$	v_1 , м с $^{-1}$	v_s , м с $^{-1}$	$B \times 10^{-8}$, Па	μ	γ_D
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂						
1	15	0	85	2,339	5430	3340	342	0,196	1,28
2	15	5	80	2,358	5570	3390	370	0,206	1,31
3	15	10	75	2,410	5697	3510	386	0,194	1,26
4	15	15	70	2,465	5737	3469	416	0,212	1,34
5	15	20	65	2,428	5850	3540	425	0,211	1,34
6	15	25	60	2,472	6000	3568	470	0,226	1,40
7	25	0	75	2,439	5280	3140	359	0,226	1,40
8	25	5	70	2,455	5480	3240	394	0,231	1,41
9	25	10	65	2,461	5610	3330	411	0,228	1,40
10	25	15	60	2,480	5640	3350	418	0,227	1,39
11	25	20	55	2,470	5680	3450	405	0,208	1,32
12	25	25	50	2,499	5790	3490	432	0,215	1,35
13	25	30	45	2,519	6026	3556	490	0,233	1,43
14	35	0	65	2,497	5340	3070	398	0,253	1,52
15	30	5	65	2,486	5500	3200	413	0,244	1,47
16	20	15	65	2,450	5670	3490	390	0,195	1,28
17	17,5	17,5	65	2,447	5746	3458	418	0,216	1,35

которая была получена авторами [8] из иных исходных посылок.

Таким образом, с этой точки зрения коэффициент Пуассона μ и параметр Грюнайзена γ_D оказываются однозначно взаимосвязанными.

Формула Беломестных–Теслевой (7) привлекательна тем, что позволяет рассчитывать γ_D по данным только о коэффициенте Пуассона μ . Оценка γ_D с помощью формулы (7) для многих металлов, ионных и молекулярных кристаллов удовлетворительно согласуется с результатом расчёта по уравнению Грюнайзена (4) (см. табл. 1) (рис. 4) [8, 17]. На рисунке 5 приведена зависимость параметра Грюнайзена γ_D , рассчитанного по формуле Леонтьева (5), от функции коэффициента Пуассона по Беломестных–Теслевой $(3/2)(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для натриевоалюмосиликатных стёкол с различным содержанием оксидов (табл. 2 [19]). Видно, что уравнения Леонтьева (5) и Беломестных–Теслевой (7) находятся в хорошем согласии. Такие же результаты получаются для других стёкол.

4. О взаимосвязи гармонических

и ангармонических величин.

Термодинамический и решёточный параметры Грюнайзена

Отмечая согласие формулы Беломестных–Теслевой (7) с уравнением Грюнайзена (4), необходимо обратить внимание на тот факт, что формула (7) однозначно связывает между собой линейную (гармоническую) μ и нелинейную (ангармоническую) γ_D величины. Встречаются другие подобные корреляции [20–24], например известное эмпирическое правило Баркера [22], выражающее однозначную связь модуля упругости E с квадратом коэффициента теплового расширения: $\beta^2 E \approx \text{const}$. Вместе с тем в настоящее время природа этого явления остаётся во многом неясной. Известны лишь попытки качественного приближённого объяснения данного факта [20, 21, 23].

Гармонический, a , и ангармонический, b , коэффициенты в разложении в ряд потенциальной энергии

взаимодействия атомов $U(r)$ определены соответственно второй и третьей производными функции $U(r)$ при равновесном межатомном расстоянии $r = r_0$ (см. раздел 5). Используя в указанных производных потенциал Ми ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$), Конторова [20] установила взаимосвязь указанных коэффициентов:

$$b = \frac{m+n+3}{2r_0} a.$$

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

Таким образом, подход Конторовой [20, 21], а также теория Пинеды [23] (см. раздел 10) указывают на принципиальную возможность реализации корреляций между, казалось бы, совершенно различными по своей природе физическими свойствами твёрдых тел, в том числе между гармоническими и ангармоническими величинами.

Значения γ_D обычно рассчитывают по формуле типа уравнения Грюнайзена (4), в которое входят тепловые и механические характеристики твёрдых тел. Для кристаллов одного структурного типа с одной системой межатомных связей соотношения, основанные на разных методах, приводят к одним и тем же значениям, например, у ионных кубических кристаллов $\gamma_D \approx 1,5-2,0$ (см. табл. 1).

В случае полимерных систем ситуация несколько иная. Вдоль полимерной цепи между атомами имеют место сильные ковалентные связи типа $-C-C-$, а между цепями — более слабые межмолекулярные связи. Указанные связи имеют разные степени ангармонизма, поэтому в физике полимеров различают решёточный γ_L и термодинамический γ_t параметры Грюнайзена (см., например, [24, 25]). Решёточный параметр ($\gamma_L \approx 2-4$) отражает ангармоничность низкочастотных межцепочных колебаний, связанных с межмолекулярным (вандерваальсовым) взаимодействием, а термодинамический параметр ($\gamma_t \approx 1$) выражает ангармонизм, усреднённый по внутрицепным и другим колебательным модам. Термодинамический параметр Грюнайзена γ_t рассчитывают по уравнению Грюнайзена (4), а решёточный параметр Грюнайзена γ_L — по формулам типа (7), которые связывают γ_D с физическими величинами, определяющими межмолекулярным взаимодействием.

В щёлочно-силикатных стёклах R_2O-SiO_2 ($R = Li, Na, K$) имеются также две основные системы связей: ионно-ковалентные $-Si-O-Si-$ внутри кремнекислородной сетки и ионные, обусловленные кулоновским взаимодействием между ионами щёлочных металлов (R^+), находящимися в пустотах сетки, и немоститовыми ионами кислорода ($Si-O^-$). Ангармонизм колебаний ионных связей в комплексах $Si-O^-R^+$ выражен сильнее, чем для связей в кремнекислородной сетке ($-Si-O-Si-$). Такая ситуация характерна для германатных, боратных, фосфатных и других неорганических стёкол, для которых по аналогии с полимерами вводятся решёточный γ_L и термодинамический γ_t параметры Грюнайзена. Величина $\gamma_L \approx 1,5-2,0$ у щёлочно-силикатных стёкол совпадает с таковой для ионных кубических кристаллов, а $\gamma_t \approx 1$ — с термодинамическим параметром Грюнайзена аморфных полимеров [24, 25].

5. Микроскопическая трактовка параметра Грюнайзена. Коэффициент Пуассона и предельная упругая деформация межатомной связи

Рассмотрим сначала двухатомную модель твёрдого тела [26]. Пусть левый атом закреплён, а правый — свободен. Если последний вывести из равновесного положения $r = r_0$, то при малых смещениях $x = r - r_0$ он будет совершать гармонические колебания с параболическим парным потенциалом межатомного взаимодействия $U(x)$, которому соответствует линейная зависимость силы взаимодействия между атомами $f(x)$ от смещения x .

Однако при более значительных смещениях атома x предположение о линейной зависимости силы $f(x)$ не оправдывается. Проявляется ангармонизм — отклонение от линейной зависимости силы межатомного взаимодействия $f(x)$. Атом совершает ангармонические (негармонические) колебания. С точностью до членов третьего порядка (в разложении в ряд Тейлора) энергия межатомного взаимодействия $U(x)$ выражается формулой

$$U = \frac{a_0 x^2}{2} - \frac{b_0 x^3}{3},$$

где a_0 — гармонический коэффициент (жёсткость связи). Коэффициент ангармоничности колебаний b_0 (ангармонический коэффициент) учитывает асимметрию кривых $U(r)$ и $f(r)$,

$$a_0 = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=r_0}, \quad b_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=r_0}.$$

Перейдём к линейной цепочке атомов. Обозначим через l "период решётки" — расстояние между соседними атомами. Качественное представление о потенциале, в котором движутся атомы такой цепи, можно получить, складывая потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие атома с соседями справа и слева: U_- и U_+ . Хотя каждая из них имеет собственный минимум (при $r = l_0$), вблизи которого

$$U = U_0 + \frac{a_0}{2} (r - l_0)^2 - \frac{b_0}{6} (r - l_0)^3 + \dots, \quad (8)$$

в сумме они дают потенциал $\Phi = U_- + U_+$, симметричный по смещению от положения, равноотстоящего от обоих соседей [25–27]. Возвращающее усилие F , приложенное к данному атому, также слагается из сил, действующих на него слева и справа: $F = f_- + f_+$. Каждая из них определяется одной и той же производной парного потенциала:

$$f(r) = \frac{dU}{dr},$$

о которой можно составить представление, мысленно дифференцируя $U(r)$. Используя разложение (8), нетрудно установить, что вблизи узла решётки функция $f(r)$ выражается соотношением [27]

$$\begin{aligned} f(r) &\approx a_0 (r - l_0) - \frac{b_0}{2} (r - l_0)^2 \approx \\ &\approx c(l - l_0) + a(r - l) - \frac{b}{2} (r - l)^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где $c = a_0 - b_0(l - l_0)/2$, $b = b_0$,

$$a = a_0 - b_0(l - l_0). \quad (10)$$

Вообще говоря, $\Delta l = l - l_0 \neq 0$, так как решётка может находиться как в сжатом, так и в растянутом состоянии. Обычно отношение $\Delta l/l_0$ настолько мало, что несовпадение минимумов U_- и U_+ не мешает иметь по сумме при малых смещениях параболическую форму, присущую гармоническому потенциалу. Становится очевидным, что относительно слабые перемещения атомов в твёрдом теле должны носить характер гармонических колебаний вблизи положений равновесия. При этом оказывается, что в связанной цепочке атомов, как показал Дебай (см., например, [26–29]), возможны колебания со множеством частот, спектр которых простирается от 0 до максимальной частоты v_m , которая определяется формулой

$$v_m = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{a}{m}}. \quad (11)$$

Здесь m — масса атома, a определяется соотношением (10).

Не вдаваясь далее в детальный анализ динамики решётки, рассмотрим микроскопическую трактовку параметра Грюнайзена.

При переходе от одной колебательной моды к другой изменяются как частота, так и фаза колебаний. Связь между частотой и фазой колебаний обычно аппроксимируется моделью Дебая. В таком приближении параметр Грюнайзена выражается через характеристическую температуру Дебая $\theta_D = hv_m$ [27–29] (h — постоянная Планка),

$$\gamma_D = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}.$$

В данной формуле используем соотношение максимальной частоты (11)

$$\gamma_D = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln V} = -\frac{V}{2a} \frac{\partial a}{\partial V}. \quad (12)$$

При изотропной деформации $dV/V = 3(dl/l)$. Проводя дифференцирование в (12) с учётом этого равенства и соотношения (10), приходим к следующей микроскопической интерпретации параметра Грюнайзена [27, 28]:

$$\gamma_D = -\frac{l}{6a} \frac{da}{dl} = \frac{lb_0}{6a}.$$

Если принять во внимание, что $l/a \approx l_0/a_0$, то тогда

$$\gamma_D = \frac{l_0 b_0}{6a_0}. \quad (13)$$

Результаты, полученные при анализе линейной цепочки атомов, остаются в силе при переходе к трёхмерному твёрдому телу [26]. Следуя Я.И. Френкелю, представим себе, что мы имеем дело с моделью кристалла, состоящей из трёх слоев, причём крайние слои образованы неподвижными атомами, а атомы среднего слоя колеблются свободно. Трёхмерное тепловое давление, действующее со стороны среднего слоя на крайние слои, оказывается аналогичным тепловому давлению обычного трёхмерного (фононного) газа. При предположении, что данное давление уравновешено упругими силами (внутренним давлением), которые возникают благо-

даря тепловому расширению, выводится формула для коэффициента теплового расширения трёхмерного твёрдого тела [26, с. 171]

$$\beta = \frac{b_0 k}{2a_0 l_0^2 B}.$$

Умножив правую часть последнего равенства на отношение $(3N_A l_0 / 3N_A l_0)$, его можно представить в виде [30, 31]

$$\beta = \frac{l_0 b_0}{6a_0} \frac{C_V}{BV},$$

где $C_V = 3N_A k = 3R$ — молярная теплоёмкость, $V = N_A l_0^3$ — молярный объём, N_A — число Авогадро, B — объёмный упругий модуль.

Из сравнения этого соотношения с уравнением Грюнайзена (4),

$$\beta = \gamma_D \frac{C_V}{BV},$$

получаем приближённый вывод приведённой выше (см. формулу (13)) микроскопической интерпретации параметра Грюнайзена [30, 31]: $\gamma_D = l_0 b_0 / (6a_0)$. Последняя формула выводится строго с привлечением квантовой механики, включая область низких температур ($T < \theta_D$) [27, 28].

Остановимся на ангармонизме и оценке предельной упругой деформации межатомной связи $\Delta l_m = l_m - l_0$. При $l = l_m$ в точке перегиба кривой $U(l)$ сила взаимодействия атомов $f(l)$ проходит через максимум,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_{r=l_m} = 0.$$

Используя для зависимости $f(l)$ разложение (9), легко увидеть, что максимальное относительное удлинение связи между атомами выражается как [27]

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} = \frac{a_0}{l_0 b_0} = \frac{1}{6\gamma_D}, \quad (14)$$

где принята во внимание микроскопическая трактовка (13) для параметра Грюнайзена.

Таблица 3. Коэффициент Пуассона и рассчитанные характеристики аморфных полимеров: параметр Грюнайзена и предельная упругая деформация межмолекулярной (межатомной) связи (использованы данные [52])

№	Полимер	Сокращённое обозначение	μ	γ_D (7)	$\Delta l_m/l_0$
1	Полистирол	ПС	0,34	2,1	0,08
2	Поливинилхлорид	ПВХ	0,35	2,1	0,08
3	Поливинилфторид	ПВФ	0,35	2,1	0,08
4	Полиметилметакрилат	ПММА	0,33	2,0	0,08
5	Эпоксидная смола (отв.)	ЭД-5	0,35	2,1	0,08
6	Поликарбонат	ПК	0,37	2,3	0,07
7	Полифенилизобутилсиликсвиоксан	ПФССО	0,31	1,8	0,09
8	Полиоксиметилен	ПОМ	0,31	1,8	0,09
9	Полипропилен	ПП	0,34	2,1	0,08
10	Политетрафторэтилен	ПТФЭ	0,32	1,9	0,09
11	Политрифторметилхлорэтилен	ПТФХЭ	0,40	2,6	0,06
12	Найлон-6	Н-6	0,41	2,7	0,06
13	Найлон-7	Н-7	0,38	2,4	0,07
14	Найлон-11	Н-11	0,40	2,6	0,06
15	Найлон-12	Н-12	0,40	2,6	0,06
16	Поли-4метилпентен-1	П4МП1	0,39	2,5	0,07
17	Поливинилиденфторид	ПВДФ	0,31	1,8	0,09

Таблица 4. Характеристики неорганических стёкол (использованы данные [31, 32])

Стекло	μ	γ_D	$\Delta l_m/l_0$
Калиево-боратные стёкла			
$K_2O - B_2O_3$			
K_2O , мол. %			
1,1	0,292	1,72	0,10
2,5	0,293	1,73	0,10
3,9	0,293	1,73	0,10
8,5	0,293	1,73	0,10
13,0	0,295	1,74	0,10
18,0	0,301	1,78	0,09
22,8	0,295	1,74	0,10
28,2	0,288	1,70	0,10
33,5	0,303	1,79	0,09
Сульфатно-фосфатные стёкла			
$NaPO_3$	0,294	1,74	0,10
$NaPO_3 - Na_2SO_4$			
Na_2SO_4 , мол. %			
10	0,299	1,77	0,09
20	0,292	1,72	0,10
30	0,288	1,70	0,10
$NaPO_3 - K_2SO_4$			
K_2SO_4 , мол. %			
10	0,316	1,88	0,09
20	0,316	1,88	0,09
30	0,313	1,86	0,09
$0,4NaPO_3 \times 0,6Na_2SO_4$	0,320	1,90	0,09
Щёлочно-силикатные стёкла			
$Li_2O - SiO_2$			
Li_2O , мол. %			
10	0,187	1,24	0,13
25	0,223	1,38	0,12
33,3	0,232	1,42	0,12
$Na_2O - SiO_2$			
Na_2O , мол. %			
13	0,205	1,31	0,13
26	0,245	1,48	0,11
33,3	0,255	1,52	0,11
$K_2O - SiO_2$			
K_2O , мол. %			
13	0,230	1,41	0,12
25	0,270	1,60	0,10
32	0,250	1,50	0,11

С привлечением соотношения Беломестных–Теслевой (7) относительная деформация связи (14), так же как и γ_D , оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона,

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} = \frac{2 - 3\mu}{9(1 + \mu)}. \quad (15)$$

У стеклообразных систем относительная предельная деформация межатомной связи, рассчитанная по формуле (15), изменяется в небольших пределах (табл. 3 и 4) [31–33], поскольку μ колеблется в узком интервале:

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} \approx 0,07 - 0,12,$$

что находится в согласии с другими методами оценки этой величины [24, 29].

Таким образом, коэффициент Пуассона аморфных полимеров (см. табл. 3) и стёкол (см. табл. 4) однозначно связан с предельной упругой деформацией межатомных и межмолекулярных связей. Величина $\Delta l_m/l_0$ пред-

ставляет собой критическую деформацию, при которой сила межатомного взаимодействия достигает максимума (происходит переход от упругой деформации к неупругой).

6. Потеря устойчивости твёрдого тела при сдвиге и коэффициент поперечной деформации

Применительно к стёклам ранее была предложена связь между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена γ_D , несколько отличная от таковой, описываемой уравнением Беломестных–Теслевой (7) [25],

$$\gamma_D = A \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu},$$

где множитель A определяется долей флуктуационного свободного объёма f_g , замороженной при температуре стеклования, и он близок к единице:

$$A = \frac{2}{9} \ln \frac{1}{f_g} \approx \text{const} \approx 1.$$

Поэтому, приняв A в первом приближении за единицу, $A \approx 1$, величину γ_D можно оценить из данных о коэффициенте Пуассона [25, 29]:

$$\gamma_D \approx \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}. \quad (16)$$

Подставив (16) в равенство (14), для предельной деформации межатомной связи получаем соотношение, аналогичное выражению (15),

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} \approx \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)}. \quad (17)$$

Оценка $\Delta l_m/l_0$ по формуле (17) практически совпадает с результатом расчёта по уравнению (15).

Равенство (17) интересно тем, что Немиловым [34, 35] на основе экспериментальных данных установлено, что правая часть (17) (функция коэффициента Пуассона) зависит только от произведения параметров потенциала M и n ,

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

Для различных веществ взаимосвязь μ и mn выражается следующими эмпирическими соотношениями:

— для металлов с гранецентрированной и объёмноцентрированной структурой

$$\frac{1}{mn} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)}, \quad (18)$$

— для щёлочно-галоидных солей со структурой $NaCl$, фтористого бериллия, оксидов SiO_2 и GeO_2 , многокомпонентных и бинарных силикатных, халькогенидных стёкол

$$\frac{1}{2mn} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)}, \quad (18a)$$

— для алмаза, веществ с алмазоподобной структурой, для металлов с гексагональной плотноупакованной

структурой

$$\frac{2}{mn} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)}. \quad (186)$$

Как видно, правые части последних трёх соотношений совпадают с правой частью равенства (17). Следовательно, обратная величина произведения параметров потенциала Ми ($1/mn$) у этих веществ пропорциональна предельной деформации межатомной связи (в соответствии с выражениями (18), (18а) и (186)):

$$\frac{1}{mn} \approx \frac{\Delta l_m}{l_0},$$

$$\frac{1}{mn} \approx 2 \frac{\Delta l_m}{l_0},$$

$$\frac{1}{mn} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta l_m}{l_0}.$$

В самом деле, Лазаревым с соавторами [36, с. 100] теоретически показано, что величина ($1/mn$) имеет смысл критической деформации ε_c , при которой изотропное поликристаллическое твёрдое тело теряет устойчивость при сдвиге,

$$\varepsilon_c = \frac{1}{mn}.$$

При выводе последнего равенства использовано приближение упруго-изотропного поликристаллического тела с модифицированным потенциалом Ми, который не связан с представлениями о парности и центральности межатомного взаимодействия [36, с. 97].

Под "потерей устойчивости твёрдого тела при сдвиге" следует понимать критическую деформацию решётки, при которой происходит переход от упругой деформации к неупругой [36].

7. Коэффициент Пуассона и замороженная обратимая деформация стёкол

Под действием механического напряжения, превышающего некоторый предел σ_{el} , при температуре 20 °C в силикатных стёклах при определённых условиях возникает неупругая деформация, которая после снятия внешнего напряжения может сохраняться сколь угодно долго. Примечательно, что при нагревании (при температуре ниже и вблизи температуры размягчения T_g) данная деформация релаксирует практически до исчезновения. Следовательно, она оказывается замороженной обратимой деформацией. Тем не менее, следуя многим авторам, будем использовать термин "пластическая деформация" (см. ссылки в работах [29, 33]).

Аналогичная замороженная обратимая деформация обнаруживается у аморфных органических полимеров. "Пластически" деформированное при температуре 20 °C полимерное стекло, например оргстекло ПММА (полиметилметакрилат), при нагревании до температур, меньших и близких к T_g , возвращается к первоначальному недеформированному состоянию [37, 38], как и у силикатных стёкол. Интересно отметить, что у массивных металлических стёкол, в частности у стекла $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$, обнаружены замороженная деформация и её термостимулируемая релаксация [39], причём основные закономерности этих процессов фактически такие же, как и у неорганических стёкол и аморфных полимеров.

Не останавливаясь на различных попытках объяснения природы эффекта пластичности стёкол [29, 33, 37–42], покажем, что замороженная обратимая деформация стеклообразных материалов фактически однозначно связана с коэффициентом Пуассона.

"Пластичность" хрупких неорганических стёкол удобно изучать методом микротвёрдости. При микровдавливании алмазной пирамидки Виккерса и других заострённых инденторов в силикатное стекло образуется "пластичный" микроотпечаток-лунка. При этом микротвёрдость по Виккерсу H_V у силикатных, германатных и других неорганических стёкол совпадает с предельным напряжением σ_{el} , при превышении которого наблюдается "пластическая" деформация: $H_V \approx \sigma_{el}$ [33, 43]. Поэтому для них за меру замороженной деформации ε_{el} в первом приближении можно принять отношение микротвёрдости к модулю упругости E

$$\varepsilon \approx \frac{\sigma_{el}}{E} \cong \frac{H_V}{E}. \quad (19)$$

В свою очередь отношение H_V/E оказывается функцией только коэффициента Пуассона [29, с. 52, 227] (табл. 5),

$$\frac{H_V}{E} \cong \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)}. \quad (20)$$

Принимая во внимание равенство (20), а также соотношение (19), приходим к выводу о том, что замороженная ("пластическая") деформация стёкол является однозначной функцией коэффициента Пуассона μ ,

$$\varepsilon_{el} \cong \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)}. \quad (21)$$

В соответствии с выражением (21) у ряда стёкол между замороженной деформацией ε_{el} и функцией коэффициента Пуассона $(1 - 2\mu)/(1 + \mu)$ наблюдается линейная корреляция (рис. 6 и 7), что подтверждает справедливость соотношения (21).

Значительная работа по систематизации и анализу экспериментальных данных о коэффициенте Пуассона проведена Костером и Францем [44] (в основном для металлов) и рядом других исследователей [2, 4, 13, 45, 46]. Вместе с тем, в целом, приходится признать, что пока

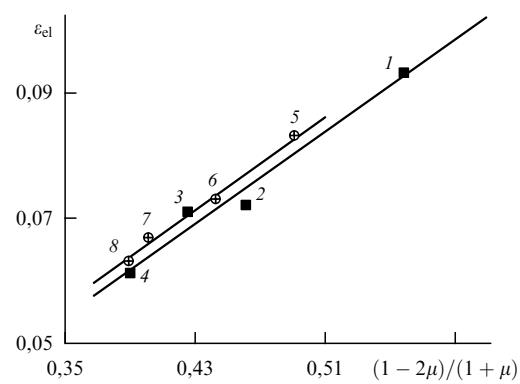


Рис. 6. Зависимость замороженной обратимой деформации натриевосиликатных (квадраты) и натриевогерманатных (кружки) стёкол ε_{el} от функции коэффициента Пуассона $(1 - 2\mu)/(1 + \mu)$. 1 — SiO_2 ; 2—4 — стёкла $Na_2O - SiO_2$ с содержанием Na_2O (мол. %): 2 — 16, 3 — 20, 4 — 33,5; 5 — GeO_2 ; 6—8 — стёкла $Na_2O - GeO_2$ с содержанием Na_2O (мол. %): 6 — 5, 7 — 20, 8 — 30.

Таблица 5. Упругие постоянные μ , E и микротвёрдость H_V неорганических стёкол

Стекло	μ	E , кг с мм^{-2}	H_V , кг с мм^{-2}	$\frac{H_V}{E}$	$\frac{1-2\mu}{6(1+\mu)}$	H_V , кг с мм^{-2}
Эксперимент					Расчёт по формуле (20)	
SiO ₂	0,17	7450	692	0,093	0,094	700
Na ₂ O–SiO ₂ Na ₂ O, мол. %						
16	0,218	6144	442	0,072	0,077	473
20	0,235	5756	405	0,071	0,071	409
33,3	0,255	5993	364	0,061	0,065	376
GeO ₂	0,197	4333	360	0,083	0,082	373
Na ₂ O–GeO ₂ Na ₂ O, мол. %						
5	0,226	5042	370	0,073	0,074	383
20	0,250	6722	450	0,067	0,067	456
30	0,265	5529	350	0,063	0,065	349
K8*	0,225	7920	578	0,073	0,074	586
БК10*	0,250	7516	553	0,075	0,067	505
ТФ3*	0,219	5469	424	0,075	0,077	420
ТФ1*	0,225	5355	392	0,077	0,074	395

* Оптическое многокомпонентное стекло.

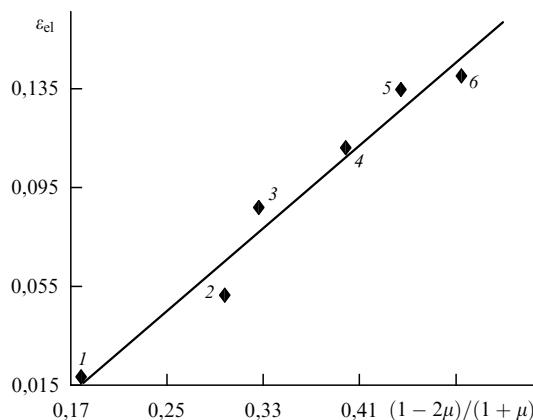


Рис. 7. Зависимость ε_{el} от функции коэффициента Пуассона $(1-2\mu)/(1+\mu)$ для халькогенидных стёкол: 1 — As₁₀S₉₀, 2 — As₂₀S₈₀, 3 — As₂₈S₇₂, 4 — Ge₁₃As₂₄S₆₃, 5 — Ge₂₆Sb₈S₆₆, 6 — Ge₃₂As₂S₆₆.

нет полной ясности относительно физического смысла коэффициента поперечной деформации некристаллических твёрдых тел. В разделах 8–10 обсуждаются теоретические разработки по коэффициенту Пуассона [4, 23, 45, 47].

8. Коэффициент поперечной деформации как характеристика изменения объёма деформируемого тела

Коэффициент поперечной деформации μ характеризует прежде всего изменение объёма тела при деформации [45, 46].

Изменение объёма $V = V(r, l)$ прямоугольного параллелепипеда длиной l и квадратным поперечным сечением со стороной r можно представить в виде [46]

$$dV = \frac{\partial V}{\partial r} dr + \frac{\partial V}{\partial l} dl. \quad (22)$$

Принимая во внимание соотношение для объёма $V = r^2 l$, находим производные $\partial V / \partial r = 2rl$ и $\partial V / \partial l = r^2$, с учётом которых выражение (22) принимает вид

$$dV = 2rl dr + r^2 dl.$$

Преобразование данного равенства с привлечением определения коэффициента Пуассона (1) в дифференциальной форме

$$\mu = -\frac{l}{r} \frac{dr}{dl}$$

позволяет связать изменение объёма тела с величиной μ :

$$dV = -\mu 2r^2 dl + r^2 dl.$$

Умножив правую часть этого соотношения на l/l и учитывая, что $r^2 l = V$ и $dl/l = \varepsilon_x$, окончательно можно получить следующую формулу для относительного изменения объёма dV/V при одноосном растяжении параллелепипеда [46]:

$$\frac{dV}{V} = \varepsilon_x (1 - 2\mu). \quad (23)$$

Таким образом, функция коэффициента поперечной деформации $(1-2\mu)$ и, следовательно, сам коэффициент Пуассона μ связаны главным образом с изменением объёма тела при его одноосной деформации.

9. Теория Кузьменко

Согласно подходу Кузьменко [45], коэффициент Пуассона твёрдых тел характеризует их способность противодействовать изменению объёма. Чем больше μ , тем меньше изменение объёма твёрдого тела при деформации. Верхний предел $\mu = 0,5$ следует из условия, что изменение объёма при деформировании полностью компенсируется противодействием вещества ($\Delta V = 0$). Это условие относится к жидкостям, а для твёрдых тел полной компенсации изменения объёма не происходит, поэтому для них $\mu < 0,5$.

Действительно, как видно из равенства (23), чем больше коэффициент Пуассона данного твёрдого тела, тем меньше его относительная объёмная деформация $\Delta V/V$. При $\mu = 0,5$ величина $\Delta V/V = 0$. Аналогичная закономерность наблюдается и по относительным линейным деформациям (см. (13), (17), (18), (21)). Например, с возрастанием μ уменьшается критическая деформация материалов $(1/(m))$, при которой наступает потеря их устойчивости при сдвиге (18). Чем больше величина μ для данного стекла, тем при меньшем относительном растяжении $\Delta l_m/l_0$ сила межатомного взаимодействия достигает максимума и тем при меньшем значении $\Delta l_m/l_0$ происходит переход от упругой деформации к неупругой (13).

По теории Кузьменко [45] коэффициент Пуассона, помимо сказанного выше, характеризует также долю энергии сдвига W_s в общей энергии деформирования W :

$$\frac{W_s}{W} = \frac{1 - 3\mu^2 - 3\mu^3}{1 + \mu}. \quad (24)$$

Чем больше μ , тем меньше относительная энергия сдвиговых деформаций, тем меньшее сопротивление сдвигу оказывает данный материал и тем ближе он в этом отношении к жидкости. Отсюда следует, что коэффициент Пуассона должен быть связан, например, с такой характеристикой неупругости твёрдого тела, как предел текучести.

В самом деле, материалы с небольшими пределами текучести, т.е. с повышенной мягкостью и пластичностью (золото, серебро, медь), имеют высокие значения μ , приближающиеся к 0,5, а хрупкие твёрдые тела с высоким пределом текучести, наподобие кварцевого стекла, имеют малые коэффициенты Пуассона μ .

10. Теория Пинеды

Пинеда (Pineda) [23] теоретически исследовал влияние структурных изменений на упругие постоянные металлических стёкол. С помощью теории Пинеды, на наш взгляд, на качественном уровне (как и в работах Конторовой [20, 21]) можно обосновать взаимосвязь между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена (7). Кратко обсудим этот вопрос.

Пинеда исходит из следующих трёх основных допущений: 1) потенциал межатомного взаимодействия состоит из гармонической и ангармонической частей

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

где a — гармонический коэффициент, b — ангармонический коэффициент, r_0 — межатомное расстояние, соответствующее минимуму потенциала; 2) распределение расстояний между ближайшими атомами является гауссовым; 3) упругие свойства определяются непосредственным окружением атомов — первой координационной сферой.

В окончательные (довольно громоздкие) формулы мгновенных модулей объёмного сжатия B и сдвига G входят безразмерные параметры:

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

где $\delta = r_1 - r_0$, r_1 и σ_1 — средний радиус и ширина первой координационной сферы соответственно. Величины s и σ

характеризуют отклонения межатомного расстояния от его равновесного значения r_0 и среднюю дисперсию вблизи r_0 . Параметр γ_1 , который характеризует степень ангармоничности потенциала, пропорционален параметру Грюнайзена $\gamma_D = br_0/(6a)$ (см. (11)).

Свою теорию Пинеда применил для объяснения экспериментов по структурной релаксации и по всестороннему сжатию металлических стёкол. Коэффициент Пуассона в результате структурной релаксации уменьшается (снижение параметра σ оказывается сильнее), но увеличивается при сжатии под давлением (здесь эффект уменьшения s является доминирующим). В целом, теория качественно правильно отражает изменение упругих характеристик в этих опытах.

Теорию Пинеды используем для проверки зависимости отношения упругих модулей B/G и, следовательно, коэффициента Пуассона μ (см. соотношение (2)) от параметра ангармоничности γ_1 . Из теории следует, что такая (практически однозначная) зависимость существует. В самом деле, в соответствии с формулами упругие модули B и G пропорциональны гармоническому коэффициенту a — параметру межатомного потенциала, а их отношение B/G (а значит, и коэффициент Пуассона μ) практически не зависит от a и определяется главным образом параметром ангармоничности γ_1 . Отсюда следует зависимость коэффициента Пуассона μ от параметра Грюнайзена γ_D — меры ангармонизма.

Таким образом, с точки зрения теории Пинеды получает определённое обоснование расчёт параметра Грюнайзена γ_D на основе данных о коэффициенте поперечной деформации μ (см. (7)).

11. Модель случайно упакованных сфер

Среди работ, посвящённых природе коэффициента Пуассона, особого внимания заслуживает подход Берлина, Ротенбурга и Басерста [4, 47], предложивших модель случайно упакованных сфер, взаимодействующих между собой в месте контакта двумя видами сил: нормальных к плоскости контакта (центральных сил) и тангенциальных (сил трения), действующих по касательной к данной плоскости. Назовём её моделью БРБ. Предполагается, что нормальные, f_n , и тангенциальные, f_t , силы пропорциональны соответствующим смещениям атома x_n и x_t из равновесного положения:

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

где a_n и a_t — нормальная и тангенциальная жёсткости соответственно. Из модели БРБ следует, что коэффициент Пуассона определяется отношением этих сдвиговых и изгибных жёсткостей, $\lambda = a_t/a_n$ [4],

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda}. \quad (25)$$

При $\lambda = 0$ имеем $\mu = 0,25$, что соответствует ансамблю частиц с центральными силами ($a_n \gg a_t$). С возрастанием λ величина μ уменьшается и при $\lambda = 1$ $\mu = 0$, а в пределе $\lambda \rightarrow \infty$ ($a_t \gg a_n$) $\mu = -1$. Как видим, модель случайно упакованных сфер предсказывает возможность существования тел с отрицательным коэффициентом Пуассона, $\mu < 0$, и приводит к нижнему пределу $\mu = -1$ [1].

С точки зрения данной модели ауксетичные материалы (с $\mu < 0$) должны обладать высокой жёсткостью связей на изгиб и малой жёсткостью на осевое сжатие —

растяжение: $a_t > a_n (\lambda > 1)$. Фактически все известные потенциалы взаимодействия частиц являются или центральными, или значительно более жёсткими в нормальном направлении, чем в тангенциальном ($\lambda < 1$). Поэтому в окружающем нас мире очень редко встречаются материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона.

Важно то обстоятельство, что в формулу модели БРБ (25) входит микроскопический параметр λ , анализ которого может дать определённую информацию о природе коэффициента поперечной деформации μ . Поскольку сдвиговая жёсткость a_t связана с диссипацией энергии деформирования (с силой трения), можно ожидать зависимости $\lambda = a_t/a_n$ от нелинейных эффектов, в частности от ангармонизма, мерой которого служит параметр Грюнайзена γ_D . В самом деле, из соотношения (25) и формулы Беломестных–Теслевой (7) вытекает однозначная связь λ с параметром Грюнайзена:

$$\lambda = \frac{1,5 - \gamma_D}{\gamma_D}. \quad (26)$$

Следовательно, в уравнении БРБ (25) в неявном виде заложена зависимость коэффициента Пуассона от ангармонизма.

Параметр $\lambda = a_t/a_n$, равный относительной тангенциальной (сдвиговой) жёсткости межатомной связи, по-видимому, определённым образом связан с относительной энергией сдвига W_s/W в формуле Кузьменко (24). В соответствии с последней, чем больше коэффициент Пуассона μ , тем меньшее сопротивление сдвигу оказывает данный материал и тем меньше относительная тангенциальная жёсткость λ (см. формулу (25)). Отсюда также следует связь величины λ с характеристиками неупругости твёрдого тела.

Рассмотрим связь величин γ_D , μ и λ с особенностями структуры аморфных полимеров и стёкол на атомномолекулярном уровне.

В аморфных органических полимерах на коэффициент Пуассона μ заметное влияние оказывают боковые разветвления основной цепи макромолекулы ("боковые привески" главной цепи). Минимальными значениями μ и γ_D обладает полиэтилен, у которого роль боковой "привески" играет лёгкий атом водорода. Замещение атомов водорода более крупными и тяжёлыми атомами фтора при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену приводит к возрастанию μ от 0,25 до 0,33 и, соответственно, к увеличению γ_D от 3 до 4. Далее, при замене фтора в повторяющемся соединительном звене политетрафторэтилена атомом хлора и при переходе к полифторхлорэтилену наблюдается ещё большее возрастание μ (от 0,33 до 0,37) и γ_D (от 4 до 5) [48]. Здесь под γ_D следует понимать решёточный параметр Грюнайзена (см. выше) [24, 25].

При замещении лёгких атомов более крупными и тяжёлыми атомами на боковых (а также концевых) участках цепей увеличивается нелинейность силы межмолекулярного взаимодействия и ангармонизм колебаний решётки (γ_D), что снижает относительную сдвиговую жёсткость связей λ . В свою очередь уменьшение λ приводит к возрастанию коэффициента Пуассона (см. (25) и (26)).

В неорганических стёклах изменение коэффициента Пуассона тесно связано с локальной деформацией структурной сетки валентных связей, обусловленной смещением мостикового атома (типа атома кислорода в мостике $-\text{Si}=\text{O}=\text{Si}-$). На смещение мостикового атома

Таблица 6. Характеристики натриевосиликатных стёкол (использованы данные [32])

Na_2O , мол. %	SiO_2 , мол. %	γ_D	μ
0	100	1,20	0,170
15	85	1,28	0,196
25	75	1,40	0,226
35	65	1,52	0,253

определенное влияние оказывают ионы щелочных и щелочноземельных металлов ("боковые привески").

При увеличении содержания оксида натрия Na_2O (ионов натрия) в натриевосиликатных стёклах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ от 0 до 35 мол. % параметр Грюнайзена возрастает от $\gamma_D = 1,2$ для кварцевого стекла SiO_2 до $\gamma_D = 1,5$ для стёкол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с содержанием 35 мол. % Na_2O (табл. 6), что в соответствии с формулой (26) приводит к снижению относительной сдвиговой жёсткости от $\lambda = 0,25$ до $\lambda = 0$. В свою очередь, согласно уравнению (25), уменьшение λ приводит к возрастанию коэффициента Пуассона от $\mu = 0,17$ у кварцевого стекла SiO_2 до $\mu = 0,25$ у натриевосиликатных стёкол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (см. табл. 6). Таким образом, возрастание μ в данном случае объясняется уменьшением относительной сдвиговой жёсткости связей λ .

Очевидна зависимость относительной тангенциальной жёсткости λ от плотности поперечных связей, определяемой как число валентных связей на один катион n_n у ряда полимеров и стёкол (рис. 8) [49]. У линейных структур (полибутилен, селен, поливинилхлорид), имеющих связанность 2 (два аниона, связанных с катионом вдоль

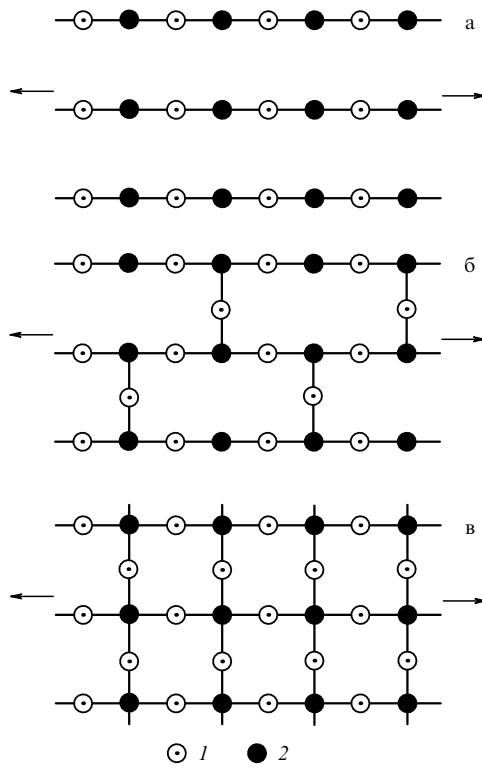


Рис. 8. Схемы линейной (а), линейно-разветвленной (б) и сетчатой (в) структур аморфных веществ [49]. Стрелки показывают напряжение растяжения. 1 — анионы, 2 — катионы; на рис. а плотность поперечных связей $n_n = 0$, $\mu \approx 0,4$; на рис. б $n_n = 1$, $\mu \approx 0,3$; на рис. в $n_n = 2$, $\mu \approx 0,15$.

цепи) (рис. 8а), $n_n = 0$ и $\mu = 0,4$; для линейно-разветвлённых структур со связанностью 3 (B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3) $n_n = 1$ (рис. 8б) и $\mu = 0,3$; для структурных сеток со связанностью 4 (SiO_2 , GeO_2) $n_n = 2$ (рис. 8в) и $\mu \approx 0,15$ (т.e. примерно $0,3:2=0,15$). Ясно, что с возрастанием плотности поперечных валентных связей ослабляется нелинейность силы взаимодействия атомов, убывает ангармонизм (γ_D) и в соответствии с зависимостью (26) увеличивается относительная сдвиговая жёсткость связей λ , что, согласно формуле БРБ (25), приводит к уменьшению коэффициента поперечной деформации μ . Плотность поперечных мостиковых связей даёт ключ также к объяснению диаметрально противоположных температур плавления оксидов, прочности связей которых примерно одинаковы. Так, у SiO_2 и GeO_2 температуры плавления значительно выше (1610 и 1115 °C), чем у P_2O_5 , B_2O_3 и As_2O_3 (580, 450 и 313 °C соответственно) [49]. То же самое можно сказать о температуре размягчения этих систем, поскольку между температурами плавления T_{melt} и размягчения T_g наблюдается линейная корреляция — правило двух третей: $T_g \approx (2/3)T_{melt}$.

Таким образом, коэффициент Пуассона закономерно зависит от особенностей атомно-молекулярного строения стеклообразных систем через величину λ , тесно связанную с мерой ангармонизма γ_D .

12. Коэффициент Пуассона и рассеяние света от стёкол

В связи с природой μ представляет интерес работа Андреева и Бокова [50], в которой экспериментальные данные о температурной зависимости интенсивности рассеяния света R_c в интервале стеклования проанализированы с учётом вклада упругой энергии в термодинамический потенциал. Этот вклад появляется в области низких температур при повышении вязкости расплава, когда коэффициент Пуассона начинает отклоняться от значения $\mu = 0,5$ (рис. 9).

Для расчёта μ предложена формула [50]

$$\mu = \frac{2B\alpha_c^2 - 3\varphi_{el}}{4B\alpha_c^2 - 3\varphi_{el}}, \quad (27)$$

где $\alpha_c = (1/V)(\partial V/\partial c)$ — коэффициент концентрационного расширения, V — объём, c — молярная концентрация, φ_{el} — дополнительный член в формуле для интенсивности рассеяния света R_c , учитывающий вклад упругой энергии, B — упругий модуль объёмного сжатия.

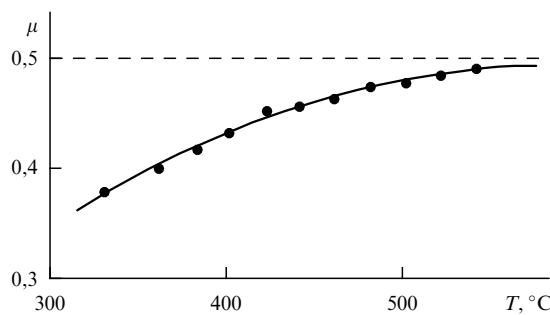


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента Пуассона $\mu(T)$ для расплава натриевоборатного стекла состава (мол. %) $3Na_2O \times 97B_2O$ [50].

Появление φ_{el} в формуле для R_c обусловлено необходимостью учёта возникновения сдвиговых упругих деформаций при вычислении минимальной работы образования флюктуаций в твёрдых стёклах. С возрастанием температуры коэффициент Пуассона увеличивается до $\mu = 0,5$, при котором φ_{el} обращается в нуль, $\varphi_{el} = 0$, что соответствует переходу стекла в жидкость.

На рисунке 9 приведена температурная зависимость коэффициента Пуассона $\mu(T)$ натриевоборатного стекла $Na_2O - B_2O_3$, содержащего 3 мол. % Na_2O . Здесь зависимость $\mu(T)$ рассчитана по формуле (27) на основе данных о рассеянии света. Из рисунка видно, что при охлаждении расплава заметные отклонения от $\mu = 0,5$ начинают проявляться при температуре около 560 °C (которая заметно выше температуры стеклования $T_g \approx 520$ °C).

В дальнейшем представляет несомненный интерес со-поставление данных о температурной зависимости коэффициента поперечной деформации $\mu(T)$, полученных для одних и тех же стёкол двумя независимыми методами — дифракционным и акустическим.

13. Упругие модули и коэффициент поперечной деформации

Представляет определённый интерес произведение плотности ρ на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации v_q^2 [17]

$$K = \rho v_q^2,$$

где v_q^2 для кубических кристаллов является инвариантом суммы квадратов скоростей распространения продольных (v_l) и поперечных (v_s) акустических волн (6) (см. раздел 3).

Данный раздел посвящён исследованию природы величины K и установлению её связи с упругими модулями и коэффициентом Пуассона применительно к стёклам, что позволяет получить определённую информацию, касающуюся природы μ .

Обратимся к формуле модуля объёмного сжатия B кубических кристаллов

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

и к соотношению квадрата среднеквадратичной скорости звука v_q^2 , представленному в виде [16]

$$\rho v_q^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3},$$

где C_{11} , C_{12} и C_{44} — упругие постоянные второго порядка. Из двух последних выражений видно, что при выполнении условия Коши $C_{12} = C_{44}$, когда между однородно деформированными областями кубической решётки действуют центральные силы, величина $K = \rho v_q^2$ совпадает с модулем объёмного сжатия $K = B$. Во всех других случаях произведение ρv_q^2 отлично от B .

Убедимся, что, так же как и отношения упругих модулей изотропных тел, в частности отношение модуля сдвига G к модулю объёмного сжатия B [1],

$$\frac{G}{B} = \frac{3}{2} \frac{1 - 2\mu}{1 + \mu}, \quad (28)$$

величины G/K и B/K являются однозначными функциями коэффициента Пуассона μ .

Разделив модуль сдвига $G = \rho v_s^2$ на величину $K = \rho v_q^2$, получаем соотношение

$$\frac{G}{K} = \frac{v_s^2}{v_q^2}. \quad (29)$$

С помощью формулы (6) для v_q^2 правую часть данного равенства (v_s^2/v_q^2) выразим через отношение квадратов продольной и поперечной скоростей звука

$$\frac{v_s^2}{v_q^2} = 3 \left(\frac{v_l^2}{v_s^2} + 2 \right)^{-1}, \quad (30)$$

где v_l^2/v_s^2 у изотропных тел является функцией коэффициента Пуассона μ [1],

$$\frac{v_l^2}{v_s^2} = 2 \frac{1 - \mu}{1 - 2\mu}. \quad (31)$$

Подставив (31) в выражение (30), а затем (30) в соотношение (29), приходим к заключению, что отношение G/K является функцией только коэффициента Пуассона:

$$\frac{G}{K} = \frac{3}{2} \frac{1 - 2\mu}{2 - 3\mu}.$$

Из сопоставления последней формулы с равенством (28) следует, что отношение B/K также является однозначной функцией μ :

$$\frac{B}{K} = \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}. \quad (32)$$

Этот результат ранее был получен иным (более сложным) способом [17].

Таким образом, во-первых, как и модуль сдвига, величина $K = \rho v_q^2$ выражается через произведение плотности на квадрат скорости звука, и, во-вторых, при выполнении условия Коши она совпадает с модулем объёмного сжатия. В-третьих, так же как и отношения упругих модулей, отношения G/K и B/K оказываются однозначными функциями коэффициента Пуассона.

В связи с этим величина $K = \rho v_q^2$, обладающая характерными признаками упругих модулей, была названа усреднённым модулем упругости [17]. Такое название является не совсем удачным, поскольку известные модули упругости E , G и B также относятся к усреднённым характеристикам. Поэтому целесообразно называть K эффективным модулем упругости (подошло бы также название "характерный упругий модуль").

При установлении зависимости B/K от коэффициента Пуассона в виде (32) были использованы соотношения для изотропных кристаллов с кубическими решётками. Тем не менее зависимость (32) оказалась оправданной для кристаллических твёрдых тел с другими решётками, а также для ряда неорганических стёкол [17]. В качестве примера на рис. 10 приведены результаты применения выражения (32) к многокомпонентным промышленным оптическим стёклам. Необходимые экспериментальные данные взяты из справочника [51].

Как видно, зависимость отношения B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ является линейной, причём в соответствии с равенством (32) прямая проходит через начало координат с наклоном, равным

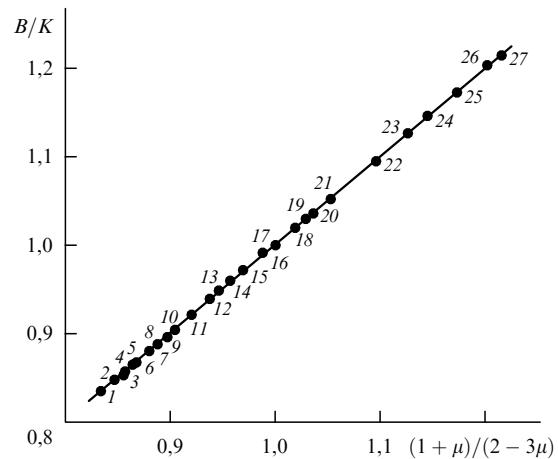


Рис. 10. Зависимость отношения модуля объёмного сжатия к эффективному модулю упругости B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для многокомпонентных оптических стёкол: 1 — ЛК7, 2 — КФ6, 3 — Ф6, 4 — КФ7, 5 — К14, 6 — ЛФ5, 7 — К8, 8 — КФ4, 9 — Ф13, 10 — К19, 11 — Ф4, 12 — ТФ1, 13 — БК6, 14 — БФ21, 15 — БФ8, 16 — БК10, 17 — ТФ7, 18 — ФК14, 19 — ТК13, 20 — ТК23, 21 — БФ11, 22 — ТК17, 23 — ОФ2, 24 — СТК7, 25 — СТК9, 26 — ЛК4, 27 — ТБФ4. (Данные из справочника [51].)

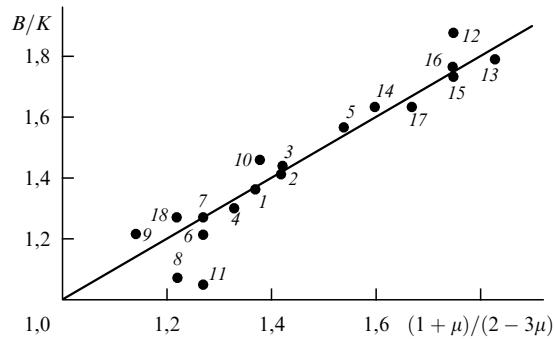


Рис. 11. Зависимость отношения модуля объёмного сжатия к эффективному модулю упругости B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для аморфных органических полимеров при $T = 240$ К: 1 — полистирол, 2 — поливинилхлорид, 3 — поливинилфторид, 4 — полиметилметакрилат, 5 — поликарбонат, 6 — полифенилизобутилсиликсвиоксан, 7 — эпоксидная смола ЭД-5, 8 — полиоксиметилен, 9 — полиэтилен высокого давления, 10 — полипропилен, 11 — политетрафторэтилен, 12 — полигидроксифторид, 13 — нейлон-6, 14 — нейлон-7, 15 — нейлон-11, 16 — нейлон-12, 17 — поли-4-метилпентен-1, 18 — поливинилиденфторид [52].

единице, что подтверждает справедливость формулы (32).

На рисунке 11 представлена аналогичная зависимость для органических стёкол. Разброс экспериментальных точек на рис. 11 обусловлен существенной зависимостью механических свойств аморфных полимеров от тепловой истории образцов, а также от технологических условий полимеризации. Тем не менее, как видно из рис. 11, для них, за исключением двух-трёх полимеров, зависимость (32) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Характерной особенностью эффективного модуля упругости K является его связь с параметром Грюнайзена γ_D , который служит мерой ангармонизма колебаний решётки и нелинейности силы межатомного взаимодействия. Тесная связь между K и γ_D следует, например, из

сравнения соотношения (32) с формулой Беломестных – Теслевой (7): эффективный модуль упругости определяется отношением модуля объёмного сжатия к параметру Грюнайзена B/γ_D

$$K = \frac{3}{2} \frac{B}{\gamma_D}. \quad (33)$$

При выполнении условия Коши $B = K$ параметр Грюнайзена в данном выражении $\gamma_D = 1,5$. Согласно уравнению (7) этому значению γ_D соответствует коэффициент Пуассона $\mu = 0,25$. Величины $\gamma_D = 1,5$ и $\mu = 0,25$ характерны для ансамбля частиц с центральными силами взаимодействия.

Ангармонизм колебаний решётки и нелинейность силы межатомного взаимодействия проявляются, например, в замороженной "пластической" деформации стеклообразных твёрдых тел [25] (см. раздел 7). Предел текучести σ_{el} — напряжение, при превышении которого наблюдается "пластичность" стекла, — является функцией отношения модуля упругости E к параметру Грюнайзена E/γ_D , аналогичного отношению B/γ_D в равенстве (33) [25],

$$\sigma_{el} = \frac{1}{6} \left(\frac{E}{\gamma_D} \right). \quad (34)$$

В процессе пластической деформации аморфных полимеров ангармонизм усиливается (возрастает γ_D) и снижаются потенциальные барьеры межмолекулярного происхождения по сравнению с таковыми для недеформированного состояния, которое характеризуется межмолекулярным взаимодействием, определяемым модулем упругости E .

Из соотношений (33) и (34) следует, что у стеклообразных твёрдых тел одного класса, у которых $\mu \approx \text{const}$, предел текучести пропорционален эффективному модулю упругости:

$$\sigma_{el} = \frac{1 - 2\mu}{3} K.$$

Как видим, функция коэффициента Пуассона $(1 - 2\mu)$ характеризует "пластическую" деформацию (σ_{el}/K) .

По формулам (7), (33) и (34) можно вычислять параметр Грюнайзена на основе данных только механических испытаний, тогда как по известному уравнению Грюнайзена (4) величина γ_D рассчитывается главным образом по данным о теплофизических характеристиках. Можно убедиться в том, что эти формулы находятся в удовлетворительном согласии с уравнением Грюнайзена [8, 17].

Таким образом, понятие об эффективном модуле упругости может оказаться полезным при рассмотрении механических свойств стеклообразных твёрдых тел с учётом ангармонизма.

14. Связь коэффициента Пуассона с вязкостью стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость – стекло

В настоящее время остаются не совсем ясными факторы, контролирующие температурную зависимость вязкости и времени структурной релаксации в области стеклования. В связи с этим интересно отметить наличие линейной корреляции между отношением модулей объёмной и

сдвиговой упругости (B/G) и так называемой фрагильностью m — фундаментальной характеристикой температурной зависимости вязкости $\eta(T)$ вблизи температуры стеклования T_g [53]:

$$m = \frac{d \ln \eta(T)}{d(T_g/T)} \Big|_{T=T_g}.$$

Данная корреляция установлена для большого количества стеклообразных систем, включая стёкла с ковалентными, водородными, ван-дер-ваальсовыми и ионными связями [54]:

$$m = 29 \left(\frac{B}{G} - 0,41 \right). \quad (35)$$

Этот факт означает, что фрагильность жидкости (температурная зависимость вязкости при температурах, близких к T_g) определяется только значением коэффициента Пуассона μ , поскольку μ является однозначной функцией B/G [1].

Наряду с этим установлена корреляция [54]

$$\frac{T_g}{\Delta F_\infty} \approx 0,037 \left(\frac{B}{G} - 0,41 \right), \quad (36)$$

где ΔF_∞ — высокотемпературный предел энергии активации вязкого течения расплавов стёкол, соответствующий аррениусовой (экспоненциальной) зависимости $\eta(T)$ при высоких температурах. Из соотношений (35) и (36) следует простое правило: чем лучше стекло сопротивляется сдвиговым напряжениям, а не всестороннему сжатию, тем лучше выполняется обычная аррениусская зависимость при структурной релаксации [54].

Отметим ещё одну корреляцию, касающуюся величины μ . Как видно из рис. 12, функция коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ линейно зависит от доли флукутуационного объёма, замороженной при температуре стеклования: $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$. (Использованы данные [55].) Флукутуационный объём аморфных веществ ΔV_e обусловлен делокализацией атомов — их предельным смещением из равновесных положений [14] ($\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элемен-

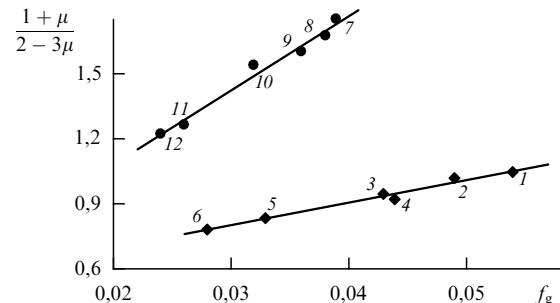


Рис. 12. Взаимосвязь между коэффициентом Пуассона μ и долей флукутуационного объёма f_g , "замороженной" в области стеклования, для неорганических стёкол и аморфных органических полимеров: 1 — тяжёлый флинт SF64, 2 — флинтглас F51, 3 — тяжёлый флинт SF16, 4 — флинтglas F2, 5 — стекло для спаев с коваром 8250, 6 — стекло Дуран-50 (обозначения стёкол по каталогу фирмы Schott); 7 — полиакрилат, 8 — поливинилацетат, 9 — поливинилхлорид, 10 — полистирол, 11 — полибутиадиен, 12 — полизопрен (использованы данные [55]).

тарный флуктуационный объём, необходимый для локализации атома).

15. Заключение

Из приведённых выше данных видно, что коэффициент Пуассона, несмотря на изменение его значений в небольших пределах, относится к одному из важнейших структурно-чувствительных свойств стеклообразных твёрдых тел. Величина μ оказывается однозначной функцией: параметра Грюнайзена, предельной деформации межатомной связи, замороженной обратимой деформации, доли энергии сдвига в общей энергии деформирования, произведения параметров потенциала $M_i m_j$. Кроме того, коэффициент поперечной деформации μ однозначно связан с так называемой фрактальной размерностью структурных возмущений трёхмерной решётки d_f [36, 56],

$$d_f = 2(1 + \mu),$$

а также с размерностью областей локализации энергии, запасаемой деформируемым телом, D_f [36, 56],

$$D_f = \frac{2(1 - \mu)}{1 - 2\mu}.$$

Вместе с тем относительно физического смысла коэффициента Пуассона стеклообразных твёрдых тел возникают вопросы, которые остаются не до конца решёнными [2–10, 44–50, 57–59].

Из теоретических разработок заслуживают внимания модель Берлина–Ротенбурга–Басерста [4, 47, 58], теории Кузьменко [45] и Пинеды [23]. С их помощью на качественном уровне можно попытаться объяснить, почему коэффициент Пуассона оказывается однозначно связанным с параметром Грюнайзена, почему у стёкол с высоким пределом текучести значения μ меньше, а у мягких материалов с низким пределом текучести значения μ выше, какими структурными особенностями должны обладать изотропные твёрдые тела с отрицательным коэффициентом Пуассона, почему μ является однозначной функцией критической деформации, при которой происходит переход от упругой деформации к неупругой.

На данном этапе приходится допускать однозначную связь коэффициента Пуассона с параметром Грюнайзена — мерой ангармонизма, что требует в дальнейшем детального обоснования. Это обстоятельство касается общей проблемы взаимосвязи гармонических (линейных) и ангармонических (нелинейных) величин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант 3.5406.2017/8.9).

Список литературы

- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Наука, 1965); Translated into English: Landau L D, Lifshitz E M *Theory of Elasticity* (Oxford: Pergamon Press, 1970)
- Конёк Д А и др. *Механика композитных материалов и конструкций* **10** (1) 35 (2004)
- Lakes R *Science* **235** 1038 (1987)
- Берлин Ал Ал, Ротенбург Л, Басэрст Р *Высокомолекулярные соединения* **5** 33 619 (1991)
- Новиков В В, Войцеховски К В *ФТТ* **41** 2147 (1999); Novikov V V, Voitsekhovskii K V *Phys. Solid State* **41** 1970 (1999)
- Сандитов Д С и др. *Деформация и разрушение материалов* (4) 11 (2009)
- Evans K E *Endeavour* **15** 170 (1991)
- Беломестных В Н, Теслева Е П *ЖТФ* **74** (8) 140 (2004); Belomestnykh V N, Tesleva E P *Tech. Phys.* **49** 1098 (2004)
- Сандитов Д С, Мантатов В В *Высокомолекулярные соединения* **5** 31 869 (1990); Sanditov D S, Mantatov V V *Polymer Sci.* **32** 789 (1990)
- Черкасов И И *ЖТФ* **22** 1834 (1952)
- Сандитов Д С, Мантатов В В, Сандитов Б Д *ЖТФ* **79** (4) 150 (2009); Sanditov D S, Mantatov V V, Sanditov B D *Tech. Phys.* **54** 594 (2009)
- Слуцкер А И, Поликарпов Ю И, Каров Д Д *ЖТФ* **84** (3) 82 (2014); Slutsker A I, Polikarpov Yu I, Karov D D *Tech. Phys.* **59** 391 (2014)
- Микитишин С И *Физико-химическая механика материалов* **18** 84 (1982)
- Сандитов Д С *ЖЭТФ* **142** 123 (2012); Sanditov D S *JETP* **115** 112 (2012)
- Сандитов Д С, Сыдыков Б С, Сандитов Б Д *Журн. физ. химии* **88** 887 (2014)
- Леонтьев К Л *Акуст. журн.* **27** 554 (1981); Leont'ev K L *Sov. Phys. Acoust.* **27** 309 (1981)
- Сандитов Д С, Беломестных В Н *ЖТФ* **81** (11) 77 (2011); Sanditov D S, Belomestnykh V N *Tech. Phys.* **56** 1619 (2011)
- Беломестных В Н *Письма в ЖТФ* **30** (3) 14 (2004); Belomestnykh V N *Tech. Phys.* **30** 91 (2004)
- Лившиц В Я и др. *Физ. и хим. стекла* **8** 688 (1982)
- Конторова Т А, в кн. *Некоторые проблемы прочности твердого тела* (Отв. ред. Ф Ф Витман) (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959)
- Жузе В П, Конторова Т А *ЖТФ* **28** 727 (1958)
- Barker R E (Jr.) *J. Appl. Phys.* **34** 107 (1963)
- Pineda E *Phys. Rev. B* **73** 104109 (2006)
- Козлов Г В, Сандитов Д С *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров* (Новосибирск: Наука, 1994)
- Сандитов Д С, Козлов Г В *Физ. и хим. стекла* **21** 549 (1995)
- Френкель Я И *Введение в теорию металлов* (Л.–М.: ОГИЗ, 1948)
- Бурштейн А И *Молекулярная физика* (Новосибирск: Наука, 1986)
- Leibfried G *Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle* (Handbuch der Physik, Bd. VII, Tl. 1) (Berlin: Springer-Verlag, 1955); Пер. на русск. яз.: Лейбфрид Г *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (М.–Л.: Физматгиз, 1963)
- Сандитов Д С, Бартенев Г М *Физические свойства неупорядоченных структур* (Новосибирск: Наука, 1982)
- Сандитов Д С, Мантатов В В *Физ. и хим. стекла* **9** 287 (1983)
- Сандитов Д С, Дармаев М В, Мантатов В В *Журн. физ. химии* **89** 412 (2015)
- MDL® SciGlass-7.8, Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA (2012)
- Сандитов Д С, Сангадиев С Ш, Сандитов Б Д *Деформация и разрушение материалов* (3) 2 (2013)
- Немилов С В *ДАН СССР* **181** 1427 (1968)
- Nemilov S V *J. Non-Cryst. Solids* **353** 4613 (2007)
- Лазарев В Б *Структурная устойчивость и динамическая прочность неорганических материалов* (М.: Наука, 1993)
- Олейник Э Ф *Высокомолекулярные соединения* **A** **50** 773 (2008); Oleinik E F *Polymer Sci. A* **50** 494 (2008)
- Луковкин Г М и др. *Деформация и разрушение материалов* (6) 18 (2006)
- Чах К, Ляхов С А, Хоник В А *Деформация и разрушение материалов* (8) 22 (2006)
- Олейник Э Ф, Руднев С Н, Саламатина О Б *Докл. РАН* **465** 46 (2015); Oleinik E F, Rudnev S N, Salamatina O B *Dokl. Phys. Chem.* **465** 259 (2015)
- Argon A S *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2013)
- Стрельников И А и др. *Докл. РАН* **457** 193 (2014); Strel'nikov I A et al. *Dokl. Phys. Chem.* **457** 108 (2014)

43. Сандитов Б Д, Сангадиев С Ш, Мантатов В В, Сандитов Д С *Деформация и разрушение материалов* (10) 41 (2006)
44. Köster W, Franz H *Metallurg. Rev.* **6** 1 (1961)
45. Кузьменко В А *Новые схемы деформирования твердых тел* (Киев: Наукова думка, 1973)
46. Иванов Г П, Лебедев Т А *Труды Ленинградского политехнического ин-та* **236** 38 (1964)
47. Берлин Ал Ал, Ротенбург Л, Басерст Р *Высокомолекулярные соединения A* **34** (7) 6 (1992); Berlin Al, Rotenburg L, Baserst R *Polymer Sci.* **34** 559 (1992)
48. Перецеко И И *Свойства полимеров при низких температурах* (М.: Химия, 1977); Пер. на англ. яз.: Perepechko I *Low-Temperature Properties of Polymers* (Moscow: Mir Publ., 1980)
49. Bridge B, Patel N D, Waters D N *Phys. Status Solidi A* **77** 655 (1983)
50. Андреев Н С, Боков Н А *Физ. и хим. стекла* **22** 407 (1996)
51. Петровский Г Т (Ред.) *Оптические стекла. Справочник* (Л.: ГОИ им. С.И. Вавилова, 1975)
52. Голубь П Д *Вестн. Барнаульского гос. педагогического ун-та Сер. Естественные и точные науки* (8) 101 (2008)
53. Angell C A *J. Phys. Chem. Solids* **49** 863 (1988)
54. Novikov V N, Sokolov A P *Nature* **431** 961 (2004)
55. Coenen M *Glastech. Ber.* **50** 74 (2004)
56. Баланкин А С *Синергетика деформируемого тела* Ч. 1 (М.: Министерство обороны СССР, 1991)
57. Сандитов Д С *Деформация и разрушение материалов* (9) 2 (2015)
58. Rothenburg L "Micromechanics of idealized granular systems", Ph.D. Thesis (Ottawa: Carlton Univ., 1980)
59. Сандитов Д С *Высокомолекулярные соединения A* **58** 484 (2016); Sanditov D S *Polymer Sci. A* **58** 710 (2016)

Nature of Poisson's ratio of amorphous polymers and glasses and its relation to structure-sensitive properties

D.S. Sanditov

Banzarov Buryat State University,
ul. Smolina 24a, 670000 Ulan-Ude, Russian Federation;
Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Sakh'yanovoi 6, 670047 Ulan-Ude, Russian Federation
E-mail: sanditov@bsu.ru

A review and analysis of studies concerning the nature of Poisson's ratio μ of glassy systems are presented. The value of μ is a more pronounced structure-sensitive property than are elasticity moduli. The unique relation of μ with the Gruneisen parameter is substantiated. In this connection, the interrelation of harmonic (linear) and anharmonic (nonlinear) characteristics is separately considered. Poisson's ratio proves to be a single-valued function of parameters characterizing dynamic properties and critical processes and is sensitive to the lattice dynamics and the atomic-molecular structure of glasses. The structural features of isotropic solids with the negative Poisson's ratio (coefficient of transverse deformation) are discussed.

Keywords: coefficient of transverse deformation, interatomic interaction potential, anharmonicity, elastic constants, amorphous organic polymers, inorganic glasses

PACS numbers: **62.20.-x**, 63.20.Ry, 81.05.Kf

Bibliography — 59 references

Received 26 March 2019, revised 31 May 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (4) 355–370 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (4) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.05.038574>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.05.038574>