

УДК 539.3

© 2011 г. А.М. КРИВЦОВ, В.А. КУЗЬКИН

ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРОСТОЙ СТРУКТУРЫ

В работе рассматривается подход к составлению термодинамических уравнений состояния, в рамках которого предлагается осреднять уравнения динамики частиц кристаллической решетки. Вводятся микроскопические аналоги макроскопических величин, таких как давление, объем и тепловая энергия. Анализ введенных величин в совокупности с уравнениями движения дает возможность получить уравнение состояния. Ранее с использованием данного подхода было получено уравнение состояния в форме Ми-Грюнайзена для одномерной цепочки. Целью данной работы является развитие и обобщение подхода на трехмерный случай. В результате получается зависимость функции Грюнайзена от объема, которая сравнивается с расчетами, проведенными по известным моделям с учетом экспериментальных данных. Доказывается, что коэффициент Грюнайзена существенно зависит от вида деформированного состояния. Кроме того, проводится уточнение уравнения состояния. Показывается, что коэффициент Грюнайзена зависит от тепловой энергии, однако в трехмерном случае эта зависимость значительно слабее, чем в одномерном. Получается уточненное уравнение состояния, содержащее нелинейную зависимость от тепловой энергии.

Ключевые слова: уравнения состояния, уравнение Ми-Грюнайзера, кристаллы, метод динамики частиц.

1. Введение. Проблема получения уравнений состояния конденсированного вещества, дающих приемлемую точность в достаточно широком диапазоне тепловых воздействий и механических нагрузок, по-прежнему остается сложной и трудно разрешимой задачей для современной физики. Фундаментальные законы природы, такие как первый и второй законы термодинамики, принцип материальной объективности, позволяют получить лишь некоторые ограничения на структуру определяющих уравнений [1,2]. При этом сохраняется значительный произвол в построении уравнений состояния. В результате эмпирические уравнения состояния, используемые на практике в пакетах прикладных программ, часто могут приводить к различного рода неустойчивостям и физически некорректным результатам [3].

В такой ситуации чрезвычайно полезна разработка моделей, для которых уравнения состояния могут быть получены аналитически с той или иной степенью точности. На практике часто используется уравнение состояния Ми-Грюнайзена, предполагающее линейную зависимость давления p от тепловой энергии E_T [4]:

$$p = p(V, E_T) = p_0(V) + \Gamma(V)E_T/V$$

где V – объем. Для определения $\Gamma(V)$, называемой функцией Грюнайзена, как правило, используются методы статистической физики. При этом ключевую роль играет предположение о линейности межатомных взаимодействий. Выражение функции

Грюнайзена для одномерной цепочки получено в [5]. В трехмерном случае удается выразить $\Gamma(V)$ через так называемую “холодную кривую” – зависимость $\rho_0(V)$ [6–8]. Для холодной кривой существует большое количество аналитических выражений и экспериментальных данных [4, 9, 10]. В работе [11] результаты, полученные с использованием моделей [6–8], записаны в общем виде с помощью введения параметра, при различных значениях которого получаются все вышеперечисленные модели. При этом, как показано в [4], искомая зависимость $\Gamma(V)$ для разных моделей отличается весьма значительно. В работе [12] отмечается, что данная зависимость справедлива только для структур изотропных или имеющих кубическую симметрию. В общем случае необходимо учитывать тензорные свойства коэффициента Грюнайзена. Кроме того, применение указанных методов в случае ангармонического потенциала взаимодействия представляется весьма сложной, до сих пор до конца не решенной задачей. Качественная оценка влияния ангармонических слагаемых приведена в [4].

Альтернативный подход, основанный на представлении твердого тела совокупностью взаимодействующих частиц, движущихся по законам классической механики, стал интенсивно развиваться в последние годы благодаря повышению интереса к исследованию механического поведения наноструктурных систем [13–16]. В результате осреднения уравнений динамики частиц возможно аналитически вывести макроскопические уравнения состояния, что было показано в работах [17–19] на примере одномерного кристалла. В работах [17–19] для дискретных систем вводились микроскопические аналоги давления, тепловой энергии и других макроскопических величин. Затем проводилось осреднение этих величин по времени и разложение в ряды по малому параметру, характеризующему тепловое движение. Таким образом для одномерной цепочки было выведено уравнение состояния Ми-Грюнайзена, вычислена зависимость коэффициента Грюнайзена от удельного объема. Показано, что при наличии сильных растягивающих деформаций уравнение состояния Ми-Грюнайзена неприменимо и получено уточненное уравнение состояния для этого случая.

Данная работа посвящена обобщению и развитию подходов [17, 18]. Рассматривается множество частиц, формирующих идеальную кристаллическую решетку в пространствах различной размерности, что позволяет обобщить уравнения [17, 18], построенные ранее для одномерного кристалла. Определяется зависимость коэффициента Грюнайзена от объема. Показывается, что вид данной зависимости определяется деформированным состоянием кристалла. Полученная функция Грюнайзена сравнивается с результатами расчетов, проведенных по известным моделям с учетом экспериментальных данных. Кроме того проводится уточнение уравнения состояния.

2. Основные гипотезы и обозначения. Рассмотрим идеальный бесконечный монокристалл в пространстве размерности 1, 2 или 3. Ограничимся кристаллами простой структуры (т.е. не изменяющимися при параллельном переносе на вектор, соединяющий любые два узла кристаллической решетки). Взаимодействие атомов описывается посредством парного центрального потенциала, в качестве примера будут рассмотрены потенциалы Леннарда–Джонса, Ми и Морзе.

Введем оператор осреднения по времени

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

где T – некоторый интервал времени, много больший, чем характерный период колебаний атома в решетке. Дополнительно к осреднению по времени целесообразно вводить еще осреднение по пространству (для повышения точности приближений), однако, здесь для упрощения изложения это делаться не будет. Тогда любая величина f может быть представлена в виде суммы медленно меняющейся во времени осредненной

компоненты $\langle f \rangle$ и быстро меняющейся во времени осцилляционной компоненты \tilde{f} : $f = \langle f \rangle + \tilde{f}$. Предполагается, что осцилляционная компонента мала по сравнению с осредненной.

Будем считать, что для осредненных величин может быть использовано длинноволновое приближение [20], согласно которому указанные величины мало изменяются на расстояниях порядка расстояния между ближайшими частицами. Это позволяет считать данное расстояние малым параметром, по которому осредненные уравнения могут быть разложены в ряд.

Введем основные обозначения [19]. Выберем некоторую исходную частицу и пронумеруем индексом α все частицы, с которыми взаимодействует исходная. Обозначим \mathbf{a}_α – вектор, соединяющий исходную частицу с частицей α в отсчетной (недеформированной) конфигурации. Тот же вектор в актуальной (деформированной) конфигурации будем представлять в виде суммы осредненной по времени компоненты \mathbf{A}_α и осцилляционной компоненты $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha$. Введем также удельный объем V , приходящийся на одну частицу решетки в актуальной конфигурации. В случае объемного деформирования плотноупакованной кристаллической решетки он может быть вычислен по формуле

$$V = \frac{\sqrt{5-d}}{2} A^d$$

где A – шаг решетки (расстояние между ближайшими атомами), d – размерность пространства. Тензор напряжений Коши будем определять по формуле из [19], обобщенной на случай ненулевого теплового движения:

$$\tau = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \mathbf{A}_\alpha \langle \mathbf{F}_\alpha (\mathbf{A}_\alpha + \tilde{\mathbf{A}}_\alpha) \rangle \quad (2.1)$$

где \mathbf{F}_α – сила, с которой частица α действует на рассматриваемую частицу. В работе [19] были получены выражения для тензоров напряжений Коши и Пиолы для дискретных систем без учета теплового движения. Приведем аналогичный вывод с учетом теплового движения.

Запишем осредненное уравнение движения некоторой частицы (будем ее называть исходной) и проведем следующее преобразование:

$$m \ddot{\mathbf{u}} = \sum_{\alpha} \langle \mathbf{F}_\alpha \rangle = \sum_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{-\alpha} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \mathbf{F}_\alpha + \mathbf{F}_{-\alpha} \rangle \quad (2.2)$$

где \mathbf{u} – осредненное перемещение частицы.

Рассмотрим частицу, имеющую индекс $-\alpha$ в системе нумерации, связанной с исходной частицей. Построим для данной частицы аналогичную систему нумерации. В ней исходная частица имеет индекс α . Тогда, обозначая через \mathbf{r} радиус-вектор отсчетной частицы в недеформированной конфигурации, в силу третьего закона Ньютона можно записать

$$\mathbf{F}_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{a}_\alpha) = -\mathbf{F}_{-\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Осредняя данное выражение и применяя длинноволновое приближение, получим

$$\langle \mathbf{F}_{-\alpha} \rangle(\mathbf{r}) \approx -\langle \mathbf{F}_\alpha \rangle(\mathbf{r}) + \mathbf{a}_\alpha \cdot \overset{\circ}{\nabla} \langle \mathbf{F}_\alpha \rangle(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

где $\overset{\circ}{\nabla}$ – набла-оператор в отсчетной конфигурации. Подставляя формулу (2.4) в уравнение (2.2) и деля обе части на объем элементарной ячейки в отсчетной конфигурации V_0 , имеем

$$\rho_0 \ddot{\mathbf{u}} = \overset{\circ}{\nabla} \cdot \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle, \quad \rho_0 = \frac{m}{V_0} \quad (2.5)$$

Сравним данное выражение с уравнением динамики сплошной среды в форме Пиолы [24]. Нетрудно видеть, что выражение для тензора напряжений Пиолы имеет вид

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \langle \mathbf{F}_{\alpha} \rangle \quad (2.6)$$

Получим теперь выражение для тензора напряжений Коши. Рассмотрим векторы \mathbf{a}_{α} и \mathbf{A}_{α} . Пусть $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ – радиус-вектор отсчетной частицы в актуальной конфигурации. Тогда в длинноволновом приближении имеем

$$\mathbf{A}_{\alpha} = \langle \mathbf{R}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{\alpha}) - \mathbf{R}(\mathbf{r}) \rangle \approx \mathbf{a}_{\alpha} \cdot \langle \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R} \rangle \quad (2.7)$$

Пользуясь известным уравнением связи тензоров Коши и Пиолы [24]

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{V_0}{V} \langle \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R} \rangle^T \cdot \mathbf{P}$$

и формулой (2.7), получим формулу (2.1) для тензора напряжений Коши.

Для удобства дальнейших выкладок будем представлять \mathbf{F}_{α} в виде

$$\mathbf{F}(\mathbf{A}) = -\Phi(A^2)\mathbf{A}, \quad \Phi(A^2) = -\frac{\Pi'(A)}{A} \quad (2.8)$$

где Π – потенциал взаимодействия между указанными частицами, A – модуль вектора \mathbf{A} . Перепишем выражение (2.1), пользуясь формулой (2.8):

$$\boldsymbol{\tau} = -\frac{1}{2V} \sum_{\sigma} \langle \Phi_{\sigma} \rangle \mathbf{A}_{\sigma} \mathbf{A}_{\sigma} - \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \langle \tilde{\Phi}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \rangle \quad (2.9)$$

Для того, чтобы полученный тензор напряжений Коши был симметричен, необходимо, чтобы оба тензора, стоящие в правой части формулы (2.9), были симметричны. Известно, что симметрия тензора Коши следует из уравнения баланса количества движения элементарного объема сплошной среды. В рассматриваемом случае роль элементарного объема играет элементарная ячейка кристаллической решетки. Запишем условие равновесия элементарной ячейки. При этом моменты сил будем вычислять относительно центра ячейки, определяемого вектором $\langle \mathbf{R} \rangle$:

$$\left\langle \tilde{\mathbf{u}} \times \sum_{\alpha} \tilde{\mathbf{F}}_{\alpha} \right\rangle = 0 \quad (2.10)$$

Используя длинноволновое приближение, нетрудно показать, что

$$\left\langle \tilde{\mathbf{u}} \times \sum_{\alpha} \tilde{\mathbf{F}}_{\alpha} \right\rangle \approx -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \times \tilde{\mathbf{F}}_{\alpha} \rangle = \sum_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \times \langle \tilde{\Phi}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \rangle = 0 \quad (2.11)$$

Из последней формулы следует, что тензор $\Sigma_\alpha \mathbf{A}_\alpha \langle \tilde{\Phi}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$ симметричен, а следовательно и тензор Коши, задаваемый формулой (2.1), также симметричен. Отметим, что в случае отсутствия теплового движения формула для тензора напряжений (2.1) совпадает с результатом работы [21].

Введем в рассмотрение удельную тепловую энергию E_T , приходящуюся на частицу. Под тепловой энергией будем понимать часть внутренней энергии, соответствующую хаотическому движению частиц. Удельная тепловая энергия может быть представлена в виде суммы двух составляющих: кинетической K_T и потенциальной U_T , определяемых по формулам

$$K_T = \frac{1}{2} m \langle \dot{\mathbf{u}}^2 \rangle, \quad U_T = \frac{1}{2} \sum_\alpha \Pi \langle \langle \mathbf{A}_\alpha + \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle - \Pi(A_\alpha) \rangle \quad (2.12)$$

где A_α – модуль вектора \mathbf{A}_α .

3. Разложение в ряды. Первое приближение. Следуя изложенному выше подходу к получению уравнений состояния, проведем разложение выражений (2.1), (2.12) в ряд по малому параметру $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha$, характеризующему тепловое движение.

Для разложения кинетической составляющей тепловой энергии проведем преобразования, аналогичные преобразованиям, используемым при выводе теоремы о вириале [22]:

$$\langle \dot{\mathbf{u}}^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \dot{\mathbf{u}}^2 dt = \frac{1}{T} (\dot{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}) \Big|_0^T - \frac{1}{m} \sum_\alpha \langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{F}}_\alpha \rangle$$

где использовано уравнение движения $m\ddot{\mathbf{u}} = \Sigma_\alpha \tilde{\mathbf{F}}_\alpha$. Считая перемещения и скорости точек ограниченными, пренебрежем первым слагаемым в правой части полученной формулы ввиду его малости для больших T . Тогда получаем

$$K_T = \frac{1}{2} m \langle \dot{\mathbf{u}}^2 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_\alpha \langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{F}}_\alpha \rangle \quad (3.1)$$

Раскладывая $\mathbf{F}_\alpha = \mathbf{F}(\mathbf{A}_\alpha + \tilde{\mathbf{A}}_\alpha)$ в ряд по малой осцилляционной компоненте $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha$ и оставляя члены до порядка $\tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2$ включительно, получим

$$K_T = -\frac{1}{4} \sum_\alpha \left[\Phi(A_\alpha^2) \mathbf{E} + 2\Phi'(A_\alpha^2) \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \right] \cdot \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle \quad (3.2)$$

При выводе формулы (3.2) использовано тождество

$$\langle \tilde{\mathbf{u}} \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle^S = -1/2 \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle \quad (3.3)$$

Для доказательства данного тождества, рассмотрим тензор $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$. Обозначим через \mathbf{u}_α осцилляционную компоненту перемещения атома α . Очевидно, выполняются следующие равенства

$$\tilde{\mathbf{A}}_\alpha = \tilde{\mathbf{u}}_\alpha - \tilde{\mathbf{u}} \quad (3.4)$$

Выражая $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$ через $\tilde{\mathbf{u}}_\alpha$ и $\tilde{\mathbf{u}}$, получаем

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle = 2 \langle \tilde{\mathbf{u}} \tilde{\mathbf{u}} \rangle - 2 \langle \tilde{\mathbf{u}} \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle^S \quad (3.5)$$

Здесь использовано, что в силу однородности рассматриваемого состояния кристаллической решетки $\langle \tilde{\mathbf{u}}\tilde{\mathbf{u}} \rangle \equiv \langle \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle$. Из формул (3.4) и (3.5) непосредственно следует тождество (3.3).

Рассмотрим теперь $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ – след тензора $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$. Из формулы (3.5) получаем

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle = 2\langle \tilde{\mathbf{u}}^2 \rangle - 2\langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle \quad (3.6)$$

Покажем, что при выводе уравнения состояния величину $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ можно считать не зависящей от α . Первое слагаемое в формуле (3.6) – дисперсия перемещений $\langle \tilde{\mathbf{u}}^2 \rangle$, действительно не зависит от α . Однако, второе слагаемое – корреляция $\langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle$, от α , вообще говоря, зависит. Если эта зависимость для атомов α , принадлежащих одной координационной сфере, может быть и незначительна, то для атомов, принадлежащих разным координационным сферам, корреляции будут существенно различаться – их модуль должен уменьшаться с ростом радиуса сферы. Однако тем не менее зависимостью $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ от α можно пренебречь в силу следующих обстоятельств. Во-первых, модуль корреляции меньше дисперсии: $\langle \tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\alpha \rangle < \langle \tilde{\mathbf{u}}^2 \rangle$, и, возможно, существенно меньше. Во-вторых, в уравнение состояния наиболее существенный вклад вносят слагаемые, соответствующие первой координационной сфере. Погрешность в определении $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle$ для следующих координационных сфер умножается на малые множители, отвечающие быстрому убыванию межатомного взаимодействия и в результате не вносят существенную ошибку в уравнение состояния.

Разложение потенциальной составляющей тепловой энергии, определенной формулой (2.12), дает выражение, идентичное (3.2), так что в рассматриваемом приближении получаем

$$K_T = U_T = 1/2E_T$$

что, с другой стороны, является прямым следствием теоремы о вириале [22].

Введем тензор тепловых напряжений τ_T :

$$\tau_T = \tau - \tau_0, \quad \tau_0 = \tau|_{\tilde{\mathbf{A}}_\alpha=0} = -\frac{1}{2V} \sum_\alpha \Phi(A_\alpha^2) \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \quad (3.7)$$

Применим для тензора тепловых напряжений разложение, аналогичное использованному выше. В результате имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \tau_T &= -\frac{1}{2V} \sum_\alpha \left[2\Phi'_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{E} \mathbf{A}_\alpha + \Phi'_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{E} + \Phi''_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \right] \cdot \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle \\ E_T &= -\frac{1}{2} \sum_\alpha \left[\Phi_\alpha \mathbf{E} + 2\Phi'_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \right] \cdot \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle; \quad \Phi_\alpha^{(n)} = \Phi^{(n)}(A_\alpha^2) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Для того чтобы получить определяющее уравнение в явном виде, необходимо сделать предположение о структуре тензора $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$. Предположим, что этот тензор является шаровым и не зависит от α . Отметим, что второе из этих утверждений, строго говоря, не выполняется при рассмотрении более одной координационной сферы. Однако, как обосновывалось ранее, это не вносит существенной погрешности в уравнения состоя-

ния, которые будут получены ниже. Итак, при выполнении указанных предположений тензор $\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle$ может быть представлен в виде

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \tilde{\mathbf{A}}_\alpha \rangle = \frac{1}{d} \kappa^2 \mathbf{E}, \quad \kappa^2 = \langle \tilde{\mathbf{A}}_\alpha^2 \rangle \quad (3.9)$$

Данное представление позволяет полностью определить тепловое состояние в элементарном объеме одним скалярным параметром, что дает возможность связать полученные результаты с классической термодинамикой, где роль этого параметра играет температура (или тепловая энергия). С использованием (3.9), уравнения (3.8) принимают вид

$$\begin{aligned} \tau_T &= -\frac{\kappa^2}{2dV} \sum_\alpha \left((d+2)\Phi'_\alpha + 2\Phi''_\alpha A_\alpha^2 \right) \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \\ E_T &= -\frac{\kappa^2}{2d} \sum_\alpha \left(d\Phi_\alpha + 2\Phi'_\alpha A_\alpha^2 \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

4. Уравнение состояния Ми-Грюнайзена. Рассмотрим классическое уравнение состояния Ми-Грюнайзена

$$p = p_0(V) + p_T(V, E_T), \quad p_T(V, E_T) = \Gamma(V) E_T / V \quad (4.1)$$

Здесь p_0 – “холодное” давление, Γ – безразмерный коэффициент Грюнайзена. Обе эти величины, согласно уравнению (4.1), являются функциями только удельного объема V . Найдем связь между давлением, тепловой энергией и удельным объемом в нашем случае. Определим полное, холодное и тепловое давления формулами

$$p = -\frac{1}{d} \text{tr } \tau, \quad p_0 = -\frac{1}{d} \text{tr } \tau_0, \quad p_T = -\frac{1}{d} \text{tr } \tau_T$$

Тогда, используя формулу (3.7) и исключая κ^2 из системы (3.10), несложно получить связь давления и тепловой энергии в форме (4.1), где

$$p_0 = \frac{1}{2Vd} \sum_\alpha \Phi_\alpha A_\alpha^2, \quad \Gamma = -\frac{\sum_\alpha \left((d+2)\Phi'_\alpha A_\alpha^2 + 2\Phi''_\alpha A_\alpha^4 \right)}{d \sum_\alpha \left(d\Phi_\alpha + 2\Phi'_\alpha A_\alpha^2 \right)} \quad (4.2)$$

Из соотношения (4.2) следует, что, вообще говоря, холодное давление и коэффициент Грюнайзена зависят от полной деформации (а не только от ее объемной составляющей, как это обычно предполагается). Зависимость коэффициента Грюнайзена от вида деформированного состояния будет рассмотрена ниже.

Рассмотрим теперь случай объемного деформирования. Тогда справедлива формула

$$\mathbf{A}_\alpha = \theta \mathbf{a}_\alpha, \quad \theta = (V/V_0)^{1/d}$$

где V_0 – отсчетное значение удельного объема. Далее удобно перейти от суммирования по атомам к суммированию по координационным сферам, в результате чего формулы (4.2) принимают вид

$$p_0 = \frac{1}{2V_0 d \theta^d} \sum_{k=1}^n N_k \Phi_k A_k^2, \quad \Gamma = -\frac{\sum_{k=1}^n N_k \left((d+2)\Phi'_k A_k^2 + 2\Phi''_k A_k^4 \right)}{d \sum_{k=1}^n N_k \left(d\Phi_k + 2\Phi'_k A_k^2 \right)} \quad (4.3)$$

где k – номер координационной сферы, n – их число, N_k – число атомов на k -й координационной сфере, $A_k = \rho_k R\theta$ – радиус координационной сферы, $\rho_k = A_k/A_1$ – безразмерные константы решетки, R – радиус первой координационной сферы в отсчетном положении, $\Phi_k^{(n)} = \Phi^{(n)}(A_k^2)$. В случае взаимодействия только ближайших соседей по кристаллической решетке, с использованием определения (2.8) для функции $\Phi(A^2)$, формулы (4.3) можно представить в виде

$$p_0 = -\frac{M}{2V_0 d \theta^d} \Pi'(A)A, \quad \Gamma = -\frac{1}{2d} \frac{\Pi'''(A)A^2 + (d-1)[\Pi''(A)A - \Pi'(A)]}{\Pi''(A)A + (d-1)\Pi'(A)} \quad (4.4)$$

где M – координационное число¹, $A = R\theta$. Если отсчетное состояние решетки является ненапряженным, то для формулы (4.4) получаем $R \equiv a$, где a – длина связи (равновесное расстояние в двухатомной системе). Отметим, что согласно формуле (4.4), коэффициент Грюнайзена никак не зависит от структуры кристаллической решетки (при условии, что взаимодействие ограничено первой координационной сферой).

5. Важные частные случаи. Ниже приведены формулы для трех классических потенциалов взаимодействия и выражения для холодного давления, рассчитанные для них по первой из формул (4.4):

Потенциал Леннарда–Джонса

$$\Pi(r) = D \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \Rightarrow p_0 = \frac{6MD}{dV_0 \theta^d} (\theta^{-12} - \theta^{-6})$$

Потенциал Ми

$$\Pi(r) = \frac{D}{n-m} \left[m \left(\frac{a}{r} \right)^n - n \left(\frac{a}{r} \right)^m \right] \Rightarrow p_0 = \frac{mnMD}{2d(n-m)V_0 \theta^d} (\theta^{-n} - \theta^{-m})$$

Потенциал Морзе

$$\Pi(r) = D \left[e^{2\alpha(a-r)} - 2e^{\alpha(a-r)} \right] \Rightarrow p_0 = \frac{\alpha a MD}{dV_0 \theta^{d-1}} \left[e^{2\alpha a(1-\theta)} - e^{\alpha a(1-\theta)} \right]$$

Здесь D – энергия связи, a – длина связи, α – параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы; m, n – параметры потенциала Ми. Далее приведем формулы для коэффициента Грюнайзена, рассчитанного для указанных потенциалов по второй из формул (4.4):

Для потенциала Леннарда–Джонса

$$\Gamma = \frac{1}{d} \frac{4(8-d)\theta^6 - 7(14-d)}{(8-d)\theta^6 - (14-d)}$$

Для потенциала Ми

$$\Gamma = \frac{1}{2d} \frac{(n+2)(n-d+2)\theta^{m-n} - (m+2)(m-d+2)}{(n-d+2)\theta^{m-n} - (m-d+2)}$$

¹ Число ближайших соседей для атома решетки.

Для потенциала Морзе

$$\Gamma = \frac{1}{2d} \frac{e^{\alpha a(1-\theta)} (4\alpha^2 a^2 \theta^2 - 2d_1 \alpha a \theta - d_1) - (\alpha^2 a^2 \theta^2 - d_1 \alpha a \theta - d_1)}{e^{\alpha a(1-\theta)} (2\alpha a \theta - d_1) - (\alpha a \theta - d_1)} \quad (5.1)$$

$$d_1 = d - 1, \theta = (V/V_0)^{1/d}.$$

Важное практическое значение имеет Γ_0 – коэффициент Грюнайзена, вычисленный при $V = V_0$ ($\theta = 1$), так как в инженерных расчетах зависимостью от объема часто пренебрегают (при малых изменениях объема такое упрощение вполне оправдано):

Для потенциала Леннарда–Джонса

$$\Gamma_0 = \frac{11}{d} - \frac{1}{2}; \quad d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 = \frac{19}{6} \approx 3.17 \quad (5.2)$$

Для потенциала Ми

$$\Gamma_0 = \frac{m+n+4}{2d} - \frac{1}{2}; \quad d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 = \frac{n+m+1}{6} \quad (5.3)$$

Для потенциала Морзе

$$\Gamma_0 = \frac{3\alpha a + 1}{2d} - \frac{1}{2}; \quad d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 = \frac{3\alpha a - 2}{6} \quad (5.4)$$

Отметим, что значения Γ_0 для потенциалов Леннарда–Джонса и Морзе совпадают при $\alpha a = 7$ (независимо от размерности пространства). Согласно полученным формулам, значение коэффициента Грюнайзена быстро убывает с увеличением размерности пространства. Так, для потенциала Леннарда–Джонса: $d = 1 \Rightarrow \Gamma_0 = 10.5$; $d = 2 \Rightarrow \Gamma_0 = 5$; $d = 3 \Rightarrow \Gamma_0 \approx 3.17$.

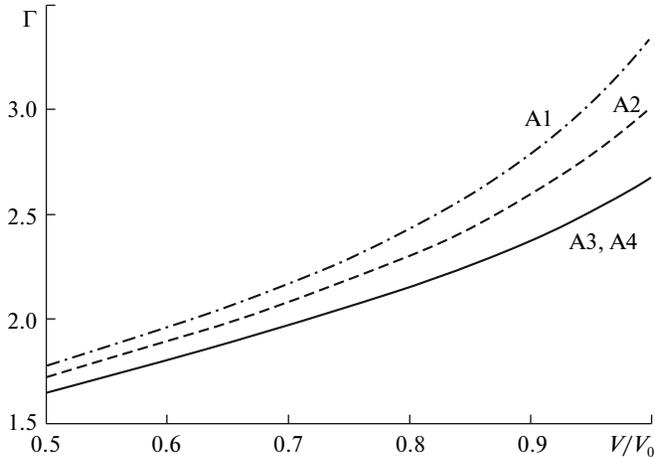
Так как значения Γ_0 для многих материалов известны из экспериментов [9], то формулы (5.2)–(5.4) при $d = 3$ могут использоваться для подбора параметров потенциала на основе экспериментальных данных.

6. Сравнение с классическими моделями. Существует много принципиально различных подходов к определению коэффициента Грюнайзена. Наиболее часто используются модели, предложенные в [6–8]. Сравнение, проведенное в работе [11], показало, что все предложенные выше модели могут быть приведены к обобщенному виду

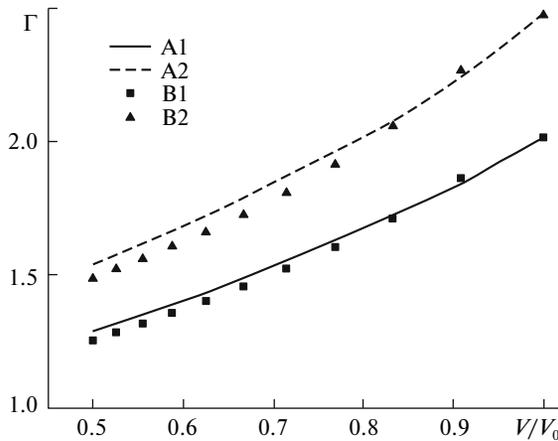
$$\Gamma(V) = -\frac{4-3n}{6} - \frac{V d^2 (p_0 V^n) / dV^2}{2 d(p_0 V^n) / dV} \quad (6.1)$$

где p_0 – “холодное” давление, V – объем элементарной ячейки, n – параметр модели, равный 0, 2/3, 4/3 для [6–8] соответственно. Таким образом, в данных моделях коэффициент Грюнайзена находится на основе так называемой “холодной кривой”, т.е. зависимости $p_0(V)$. Эта кривая в небольшом промежутке изменения объема может быть сравнительно просто получена экспериментально. Однако, как показано в [4], функции Грюнайзена, построенные на основе вышеупомянутых моделей, заметно различаются, а на вопрос, какой модели отдать предпочтение, окончательного ответа на данный момент дано не было.

Подставляя выражение для давления (4.4) в (6.1), получим $\Gamma(V/V_0)$. Зависимости $\Gamma(V/V_0)$ при $\alpha a = 6$ для различных значений параметра n приведены на фиг. 1. Кривые, соответствующие моделям [6–8] и предложенной модели, обозначены на графике А1-А4 соответственно. Графики, отвечающие предлагаемой модели и модели [8],



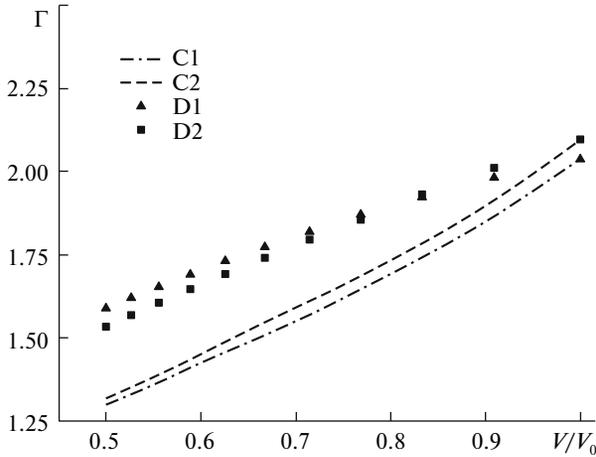
Фиг. 1



Фиг. 2

практически не различимы. В [8], следуя теории свободного объема, рассмотрены колебания атомов в сферически симметричном поле своих соседей. Такая модель приближенно соответствует колебаниям атома в элементарной ячейке кристалла при фиксированных соседях. Можно показать, используя первую из формул (4.4) для $\rho_0(V)$, что формула (6.1) при $n = 4/3$ дает в точности такую же зависимость $\Gamma(V)$, как вторая из формул (4.4). Таким образом, в случае учета взаимодействий только ближайших соседей предлагаемая модель дает такой же результат, как и модель [8]. При учете следующих координационных сфер результаты будут отличаться.

Проведем сравнение с результатами, полученными в работе [23] на основе классических моделей с учетом экспериментальных данных. На фиг. 2, 3 построены графики зависимости $\Gamma(V/V_0)$, рассчитанные согласно формуле (5.1), а также приведены данные из работы [23] для ряда металлов с гранцентрированной кубической решеткой.



Фиг. 3

Кривые A1 (сплошная линия), A2 (штриховая линия) на фиг. 2 соответствуют зависимостям коэффициента Грюнаизена от объема для алюминия и свинца, предлагаемым в данной работе; кривые B1 (квадраты), B2 (треугольники) соответствуют аналогичным зависимостям из работы [23]. Те же кривые для никеля (C1 (штрихпунктирная линия), D1 (треугольники)) и меди (C2 (штриховая линия), D2 (квадраты)) изображены на фиг. 3.

Значения параметра $\alpha\alpha$ подбирались такими, чтобы значения Γ_0 совпадали с представленными в работе [23].

Для алюминия и свинца наблюдается хорошее совпадение, погрешность не превосходит 4%. Для никеля и меди есть довольно значительные отличия, максимальная погрешность 18%.

7. Разложение в ряды. Второе приближение. Анализ формулы (4.4) показывает, что ее знаменатель обращается в ноль при некотором значении объема, а значит функция Грюнаизена имеет особенность. Данный результат был получен в [17] для одномерной модели, для которой особая точка соответствует случаю критического растяжения цепочки. В [17] было показано, что оставляя слагаемые четвертого порядка в разложении выражений для теплового давления и тепловой энергии, можно получить новое уравнение состояния, не имеющее особенности. Используя формулу (4.4), можно показать, что в двух- и трехмерном случаях деформация, обращающая в бесконечность коэффициент Грюнаизена, несколько больше, чем критическая, т.е. практически такая деформация не может быть реализована. Однако, при больших растягивающих деформациях, и особенно при приближении к критическим, уравнение Грюнаизена может давать большую погрешность, поэтому необходимо исследовать влияние слагаемых четвертого порядка в разложениях выражений для теплового давления и тепловой энергии.

Рассмотрим тензоры $\langle \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \rangle$, $\langle \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \rangle$, $\langle \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \rangle$. Согласно определению, они обладают свойством абсолютной симметрии, т.е. инвариантны относительно любой перестановки входящих в них векторов. Предположим, что в силу хаотичности теплового движения данные тензоры изотропны. Тогда $\langle \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \tilde{A}_\alpha \rangle \equiv 0$, как и любой изотропный абсолютно симметричный тензор нечетного ранга [19]. Раскладывая выражения для

тензора тепловых напряжений (2.1) и тепловой энергии (2.12), (3.1) в ряд и оставляя слагаемые четвертого порядка, получим

$$\tau_T = \tau_1 + \tau_2, \quad E_T = E_1 + E_2 \quad (7.1)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{12V} \sum_{\alpha} (3\Phi''_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{E} \mathbf{E} + 12\Phi''_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{E} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{E} + 12\Phi'''_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{E} + \\ + 8\Phi'''_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{E} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} + 4\Phi''''_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha}) \cdots \langle \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \rangle \quad (7.2)$$

$$E_2 = -\frac{3}{8} \sum_{\alpha} \left(\Phi'_{\alpha} \mathbf{E} \mathbf{E} + 4\Phi''_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{E} + \frac{4}{3} \Phi'''_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \right) \cdots \langle \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \rangle \quad (7.3)$$

$$\Phi_{\alpha}^{(n)} = \Phi^{(n)}(A_{\alpha}^2)$$

Здесь τ_1 и E_1 определяются формулами первого приближения (3.7) Любой изотропный абсолютно симметричный тензор четвертого ранга может быть представлен в виде [19]:

$$\langle \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha} \rangle = \frac{\lambda \kappa^4}{d(d+2)} (\mathbf{E} \mathbf{E} + \mathbf{e}_k \mathbf{E} \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n), \quad \lambda \kappa^4 = \langle \tilde{\mathbf{A}}_{\alpha}^4 \rangle \quad (7.4)$$

где \mathbf{e}_k – орты некоторого Декартова базиса; используется суммирование по повторяющимся индексам k, n от 1 до d ; κ^2 определяется формулой (3.9); λ – некоторый безразмерный коэффициент. С использованием (7.4), уравнения (7.2), (7.3) приводятся к следующему виду:

$$\tau_2 = -\frac{\lambda \kappa^4}{4d(d+2)V} \sum_{\alpha} \left[(d+2)(d+4)\Phi''_{\alpha} + 4(d+4)\Phi'''_{\alpha} A_{\alpha}^2 + 4\Phi''''_{\alpha} A_{\alpha}^4 \right] \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\alpha} \quad (7.5)$$

$$E_2 = -\frac{3\lambda \kappa^4}{8} \sum_{\alpha} \left[\Phi'_{\alpha} + \frac{4}{d} \Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^2 + \frac{4}{d(d+2)} \Phi'''_{\alpha} A_{\alpha}^4 \right] \quad (7.6)$$

В результате, соотношения (7.1) с использованием формул (3.10) для τ_1 , E_1 и формул (7.5), (7.6) для τ_2 , E_2 дают следующую систему уравнений:

$$p_T = f_1 \kappa^2 + f_2 \lambda \kappa^4, \quad E_T = f_3 \kappa^2 + f_4 \lambda \kappa^4 \quad (7.7)$$

где функции f_i могут быть получены из соотношений (3.10), (7.5), (7.6):

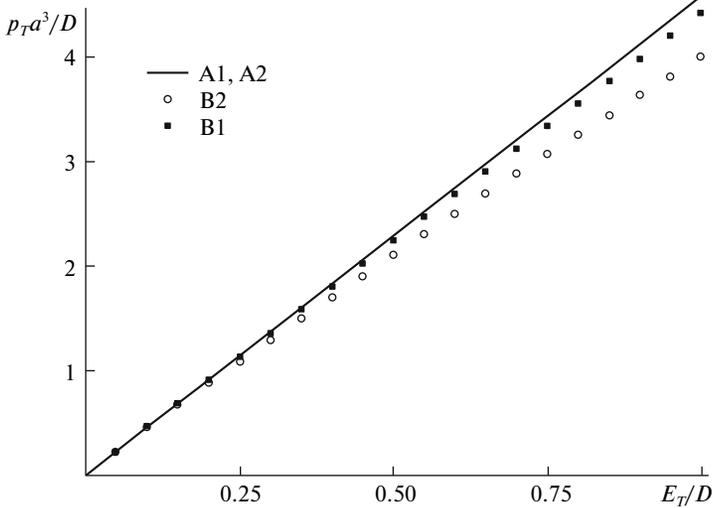
$$f_1 = \frac{1}{2d^2V} \sum_{\alpha} \left((d+2)\Phi'_{\alpha} A_{\alpha}^2 + 2\Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^4 \right)$$

$$f_2 = \frac{1}{4d^2(d+2)V} \sum_{\alpha} \left[(d+2)(d+4)\Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^2 + 4(d+4)\Phi'''_{\alpha} A_{\alpha}^4 + 4\Phi''''_{\alpha} A_{\alpha}^6 \right]$$

$$f_3 = -\frac{1}{2d} \sum_{\alpha} \left(d\Phi'_{\alpha} + 2\Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^2 \right)$$

$$f_4 = -\frac{3}{8} \sum_{\alpha} \left[\Phi'_{\alpha} + \frac{4}{d} \Phi''_{\alpha} A_{\alpha}^2 + \frac{4}{d(d+2)} \Phi'''_{\alpha} A_{\alpha}^4 \right]$$

Следуя одномерному случаю [18, 19], предположим, что параметр λ можно приближенно считать константой. Этот факт подтверждают расчеты методом молекулярной динамики, в ходе которых было показано, что λ практически не зависит от тепловой



Фиг. 4

энергии и объема. Для потенциала Леннарда–Джонса и $d = 3$ численные расчеты дают $\lambda \approx 1.7$. Теперь, исключая переменную κ из системы (7.7), получим следующее уравнение состояния:

$$p_T = \frac{1}{2\lambda f_4^2} (f_2 f_3 - f_1 f_4) (f_3 - \sqrt{f_3^2 + 4\lambda f_4 E_T}) + \frac{f_2}{f_4} E_T \quad (7.8)$$

Данное уравнение качественно отличается от уравнения Ми–Грюнайзена, предполагающего линейную зависимость от тепловой энергии.

Считая $\lambda = 1.7$, построим зависимости $p_T(E_T)$ для потенциала Леннарда–Джонса при различных значениях объемной деформации. Кривые A1, A2 (сплошная линия) на фиг. 4 соответствуют уравнению состояния Ми–Грюнайзена при $V/V_0 = 0.9$, $V/V_0 = 1.1$; кривые B1 (квадраты), B2 (круги) – уточненному уравнению состояния (7.8) при $V/V_0 = 0.9$, $V/V_0 = 1.1$. Согласно уравнению (4.1) функция Грюнайзена характеризует наклон зависимости $p_T(E_T)$. Из фиг. 4 видно, что функция $p_T(E_T)$ практически линейна, следовательно коэффициент Грюнайзена в предлагаемой модели слабо зависит от тепловой энергии. Максимальная погрешность уравнения Ми–Грюнайзена в рассмотренном диапазоне тепловых энергий составляет порядка 10%.

8. Зависимость коэффициента Грюнайзена от деформированного состояния. Ранее отмечалось, что, вообще говоря, коэффициент Грюнайзена должен зависеть от полного тензора деформации, а не только от его шаровой части (изменения объема). Оценим насколько влияет сдвиговая деформация на коэффициент Грюнайзена.

Рассмотрим случай малых деформаций. Разложим уравнение (4.2) в ряд по малому параметру $(2/a^2)\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdots \varepsilon$, где ε – тензор малых деформаций. В данном случае справедливо представление [19]:

$$A_\alpha^2 = a_\alpha^2 + 2\mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\alpha \cdots \varepsilon$$

Разложение уравнения (4.2) в ряд с сохранением слагаемых до второго порядка малости приводит к выражению

$$\Gamma(\varepsilon) = \Gamma(0) \left(1 + \eta_1 \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \cdots \varepsilon + \frac{1}{2} \eta_2 \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \cdots \varepsilon \varepsilon \right) \quad (8.1)$$

где коэффициенты η_1 и η_2 определяются параметрами потенциала взаимодействия. Для наиболее распространенных простых решеток тензор $\mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$ является шаровым, а следовательно в первом приближении коэффициент Грюнайзена, определяемый формулой (8.1), зависит только от объемной деформации. Однако, второе приближение уже дает зависимость от деформации формоизменения. Для простоты покажем это на двухмерной треугольной решетке при взаимодействии ближайших соседей. В этом случае тензоры, входящие в (8.1), изотропны и имеют вид [19]:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} &= 3a^2 \mathbf{E} \\ \sum_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} &= \frac{3}{4} a^4 (\mathbf{E} \mathbf{E} + \mathbf{e}_k \mathbf{E} \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n) \end{aligned} \quad (8.2)$$

где $a = |\mathbf{a}_{\alpha}|$, \mathbf{e}_k – орты некоторого декартова базиса; используется суммирование по повторяющимся латинским индексам от 1 до 2. Подстановка (8.1) в (8.2) дает

$$\Gamma(\varepsilon) = \Gamma(0) \left(1 + 3\eta_1 a^2 \text{tr} \varepsilon + 3/4 \eta_2 a^4 \text{tr}^2 \varepsilon + 3/4 \eta_2 a^4 \text{dev} \varepsilon \cdots \text{dev} \varepsilon \right)$$

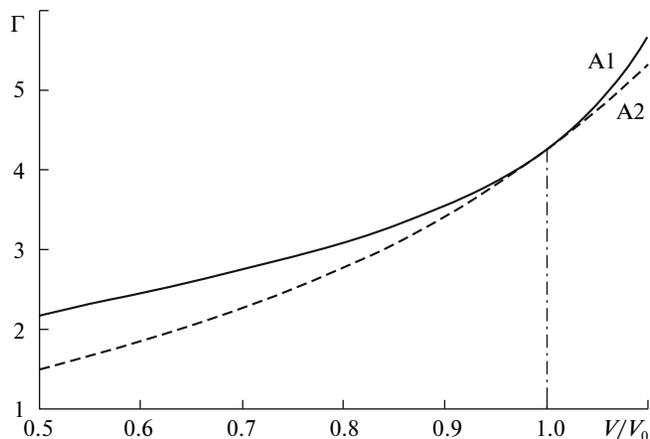
Здесь $\text{tr} \varepsilon$ и $\text{dev} \varepsilon$, соответственно, след и девиатор тензора деформации. В первом приближении след описывает изменение объема: $\text{tr} \varepsilon \approx V/V_0 - 1$, а девиатор характеризует формоизменение при постоянном объеме (сдвиговые деформации). Следовательно, отклонение от объемного деформирования сказывается на значении коэффициента Грюнайзена. Покажем на примере, что в случае больших деформаций эти отклонения могут значительно изменить коэффициент Грюнайзена.

Рассмотрим двухмерный кристалл с треугольной решеткой, который подвергается одноосному деформированию вдоль одной из кристаллографических осей. Такое деформированное состояние реализуется, например, в задачах об откольном разрушении. Обозначая относительную деформацию через δ , нетрудно получить следующие выражения для \mathbf{A}_{α} :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \mathbf{A}_{-1} = a\delta \\ \mathbf{A}_2 &= \mathbf{A}_{-2} = \mathbf{A}_3 = \mathbf{A}_{-3} = a\sqrt{3 + (1 - \delta)^2} / 2 \end{aligned}$$

График зависимости $\Gamma(V)$ для двух различных способов деформирования – объемного и одноосного – приведен на фиг. 5 (кривые A1 (сплошная линия) и A2 (пунктирная линия) соответственно). Из графика видно, что при больших деформациях становится существенной зависимость коэффициента Грюнайзена от способа деформирования. Данный факт необходимо учитывать при проведении экспериментов.

9. Заключение. В работе обобщен подход к получению уравнений состояния, предложенный в [17, 18]. Показано, что данный подход позволяет получить не только уравнение состояния в форме Ми-Грюнайзена, но и более точные уравнения, нелинейные по тепловой энергии и учитывающие сдвиговые деформации. В первом приближении было получено уравнение Ми-Грюнайзена, определена зависимость функции Грюнайзена от объема. В случае учета только ближайших соседей результаты согласуются с теорией свободного объема [8]. Установлено, что функция Грюнайзена при больших деформациях существенно зависит от вида деформированного состоя-



Фиг. 5

ния. Данный факт необходимо учитывать при проведении экспериментов. Обнаружено качественное отличие от одномерной постановки: смещение особой точки функции Грюнайзена в область нереализуемых деформаций. Поэтому в двух- и трехмерном случаях уточнение уравнения Ми-Грюнайзена (4.1) не столь существенно. В рассмотренном диапазоне тепловых энергий максимальная погрешность уравнения (4.1) составляет порядка 10%, что вполне приемлемо для большинства приложений. Однако следует отметить, что при больших степенях сжатия вещества, при которых, как правило, и используется уравнение Ми-Грюнайзена, тепловая энергия может изменяться в значительно более широких пределах, чем те, которые были рассмотрены в настоящей работе. Следовательно погрешность уравнения Ми-Грюнайзена может оказаться существенно больше. Данный вопрос требует более подробных исследований, выходящих за рамки данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-01-00865а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пальмов В.А. Колебания упруго-пластических тел. М.: Наука, 1976. 348 с.
2. Жилин П.А. Математическая теория неупругих сред // Успехи механики. Т. 2. № 4. С. 3–36.
3. Segletes S.B. Thermodynamic stability of the Mie-Grüneisen equation of state and its relevance to hydrocode computations // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 5. P. 2489–2499.
4. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 311 с.
5. Мелькер А.И., Иванов А.В. О двух типах дилатонов // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3396–3402.
6. Salter J.C. Introduction to Chemical Physics. N.Y.; L., 1939. 341 p.
7. Dugdale J.S., MacDonald D.K.C. The Thermal Expansion of Solids // Phys. Rev. 1953. V. 89. № 4. P. 832.
8. Ващенко В.Я., Зубарев В.Н. О коэффициенте Грюнайзена // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 3. С. 886–890.
9. Физические величины: справочник / Под ред. Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
10. Segletes S.B. A frequency-based equation of state for metals // Intern. J. Impact Engng. 1998. V. 21. № 9. P. 747–760.

11. *Алтишуллер Л.В.* Применение ударных волн в физике высоких давлений // Успехи физических наук. 1965. Т. 85. Вып. 2. С. 197–258.
12. *Краус Е.И.* Малопараметрическое уравнение состояния твердого тела // Вестн. НГУ. Серия: Физика. 2007. Т. 2. Вып. 2. С. 65–73.
13. *Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В.* Дискретно-континуальная модель нанотрубки // Изв. РАН. МТТ. 2005. № 4. С. 57–74.
14. *Лобода О.С., Кривцов А.М.* Влияние масштабного фактора на модули упругости трехмерного нанокристалла // Изв. РАН. МТТ. 2005. № 4. С. 27–41.
15. *Беринский И.Е., Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф.* Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита // Рзв. РАН. МТТ. 2007. № 5. С. 6–16.
16. *Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф.* Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток при учете моментных взаимодействий на микроуровне // ПММ. 2007. Т. 71. Вып. 4. С. 595–615.
17. *Кривцов А.М.* Термоупругость одномерной цепочки взаимодействующих частиц // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естеств. науки. 2003. Спецвыпуск. Нелинейные проблемы механики сплошных сред. С. 231–243.
18. *Krivtsov A.M.* From nonlinear oscillations to equation of state in simple discrete systems // Chaos, Solitons and Fractals. 2003. V. 17. № 1. P. 79–87.
19. *Кривцов А.М.* Деформирование и разрушение тел с микроструктурой. М.: Физматлит, 2007. 304 с.
20. *Борн М., Кунь Х.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит. 1958. 488 с.
21. *Zhou M.* A new look at the atomic level virial stress: on continuum-molecular system equivalence // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 2003. V. 459. № 2037. P. 2347–2392.
22. *Журавлев В.Ф.* Основы теоретической механики. М.: Физматлит, 2008. 304 с.
23. *Глушак Б.Л., Куропатенко В.Ф., Новиков С.А.* Исследование прочности материалов при динамических нагрузках. Новосибирск: Наука, 1992. 294 с.
24. *Лурье А.И.* Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980. 512 с.

С.-Петербург
E-mail: akrivtsov@bk.ru

Поступила в редакцию
19.12.2008