

УДК 539.376

© 2005 г. А.А. ГОРШКОВ, В.А. ЛОМОВСКОЙ, Е.Н. ПОЛЫВАНАЯ

ОБЛАСТИ ЛОКАЛЬНОЙ НЕУПРУГОСТИ И ДИССИПАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕКОТОРЫХ СИСТЕМАХ БОРА

Рассматриваются возможности применения феноменологических моделей для описания спектров внутреннего трения с позиций дискретного строения исследуемой системы на примере систем бора с применением соотношений неупругости к каждому локальному диссипативному процессу.

Одним из проявлений неупругости является затухание упругих колебаний возбужденных в исследуемой среде и зависимость модулей упругости от частоты внешнего силового воздействия при постоянстве амплитуды этого воздействия. Методика исследований спектров внутреннего трения по параметрам переходных функций и формулы пересчета достаточно подробно изложены в работах [1–3].

1. Введение. Исследование температурной зависимости внутреннего трения в α - и β -ромбоэдрической модификации моно- и поликристаллического бора выявило на спектре¹ $\text{tg } \delta - f(T)$ при частоте $\nu = 1$ Гц несколько диссипативных процессов [4, 5]. Это позволяет выявить области локальной неупругости исследуемых неорганических материалов и связать каждый диссипативный процесс на спектре с подвижностью определенной структурной подсистемы материала.

В рамках классической теории упругости исследование реакции непрерывного сплошного континуума на внешнее силовое воздействие в изотермических условиях ($T = \text{const}$) и линейном приближении базируется на следующих соотношениях:

$$\sigma_{ij} = G_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (1.1)$$

$$F = F_0 + 0.5 G_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (1.2)$$

$$\rho u_i'' = \partial_j \sigma_{ji} \quad (1.3)$$

где G_{ijkl} – тензор модулей упругости, F и F_0 – свободная энергия единицы объема деформированного и недеформированного тела соответственно, ρ – плотность, u_i – составляющие вектора смещения, σ_{ji} – тензор напряжения, ϵ_{ij} , ϵ_{kl} – тензоры деформации. При соответствующих граничных и начальных условиях, соотношения (1.1)–(1.3) описывают поведение тела при малых значениях напряжений и в определенных температурно-частотных интервалах, когда необратимыми процессами рассеяния части энергии внешнего силового воздействия можно пренебречь.

В соотношения (1.1)–(1.3) не входит предыстория напряженно-деформированного состояния тела, т.е. изменение внешних силовых воздействий на исследуемое тело в предыдущие моменты времени не оказывает влияния на реакцию данного тела в текущий момент времени. Такая реакция соответствует механической обратимости и на-

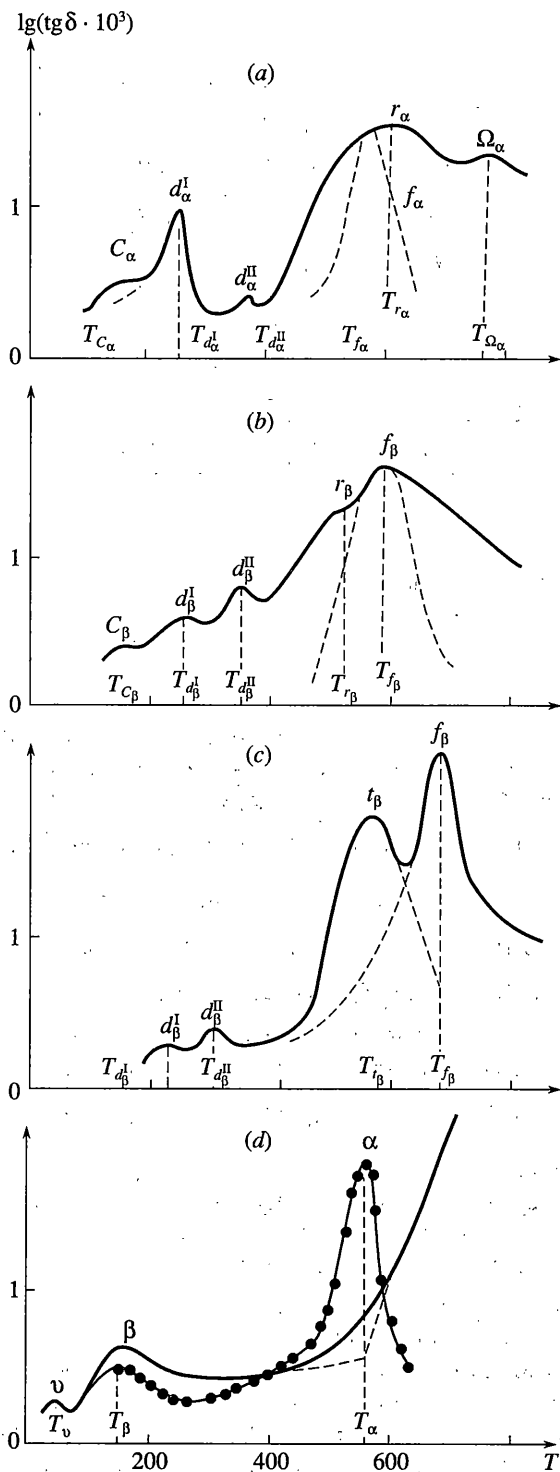
¹ Количественно внутреннее трение может быть представлено различными параметрами переходных функций в зависимости от методики проведения исследований. Связь между различными мерами внутреннего трения дана в [1].

блюдается в интервале напряжений $\sigma \leq \sigma_p$ (σ_p – предел пропорциональности). Однако даже в случаях механической обратимости имеет место термодинамическая необратимость процессов деформирования твердых тел. Это характеризуется тем, что часть энергии внешнего силового воздействия ΔW необратимо рассеивается в исследуемом материале. Наличие необратимых диссипативных процессов при деформировании конденсированных систем не объясняются классической теорией упругости. При механических внешних воздействиях эти процессы характеризуются коэффициентом потерь $\Psi = \Delta W/W$ [4, 5] и проявляются в виде внутреннего трения при вязком течении, неупругости и пластической деформации [6]. Явления неупругости включают в свое рассмотрение процессы механической обратимости (при термодинамической необратимости) и зависимость физико-механических характеристик деформируемой среды от времени воздействия и предыстории всех предыдущих механических воздействий. К этим явлениям относятся релаксация напряжения и упругое последствие или ползучесть.

Обобщение классической теории упругости для возможности описания явлений неупругости производилось как в направлении обобщения соотношений для тензора напряжений (1.1), так и в направлении обобщения соотношений для свободной энергии (1.2) [7]. На основании этих обобщений предлагались различные феноменологические модели, с помощью которых описывались температурно-частотные зависимости физико-механических характеристик по соответствующему изменению параметров переходных функций колебательных процессов, возбуждаемых в исследуемой сплошной среде. Данные обобщения могут удовлетворительно описывать диссипативные явления по спектрам внутреннего трения, представляемые монотонно возрастающим фоном (при повышении температуры) или фоном с наложенным на него одним пиком потерь [2]. Наличие нескольких пиков потерь (разнесенных по температуре или частоте) на спектре внутреннего трения не описывается соотношениями неупругости в рамках обобщений классической теории упругости сплошной среды.

2. Экспериментальные данные. Полученные спектры внутреннего трения соответственно представлены для: α -ромбоэдрической модификации поликристаллического бора (α_p-B) (фиг. 1, а), β -ромбоэдрической модификации поликристаллического бора (β_p-B) (фиг. 1, в), β -ромбоэдрической модификации монокристаллического бора (β_m-B) (фиг. 1, с) и стеклообразного оксида бора $g-B_2O_3$ (фиг. 1, d). Подробная классификация всех диссипативных процессов в данных материалах приведена в [8].

Спектр внутреннего трения для системы α_p-B (фиг. 1, а) при частоте внешних силовых воздействий $\nu \approx 1$ Гц содержит пять переходов (R), наблюдаемых при различных температурах (табл. 1). Это C_{α_p-B} при $T = 150$ К (C_α по обозначению в табл. 1). Возможным механизмом данного процесса диссипации являются колебательно-вращательные движения мостиковых атомов бора, соединяющих икосаэдры кристаллической структуры. По данным работ [4, 5] этот процесс также может быть связан с подвижностью дислокаций в поле механических напряжений, возникающих в структуре при ее деформировании. Релаксационные процессы $d_{\alpha_p-B}^I$ при $T = 243$ К и $d_{\alpha_p-B}^{II}$ при $T = 358$ К (d_α по обозначению в табл. 1) связаны с процессами смещения примесных атомов внедрения и замещения. Диссипативный процесс r_{α_p-B} при $T = 593$ К (r_α по обозначению в табл. 1), связывается с процессом вязкого смещения зерен кристаллической структуры относительно аморфных прослоек с реализацией зернограничного механизма внутреннего трения. Релаксационный процесс Ω_{α_p-B} при $T = 750$ К (Ω_α по обозначению в табл. 1) связан с процессом стеклования вязкоупругой погра-



Фиг. 1

Таблица 1

R	T_p , К	$V_i (\pm 20\%)$, с	$U_i (\pm 1)$, кДж/моль
C_α	150	—	—
d_α^I	243	$4 \cdot 10^{-12}$	55
d_α^{II}	358	$2 \cdot 10^{-12}$	75
r_α	593	$2 \cdot 10^{-14}$	130
Ω_α	750	—	—

Таблица 2

R	T_p , К	$V_i (\pm 20\%)$, с	$U_i (\pm 1)$, кДж/моль
C_β	150	$5 \cdot 10^{-6}$	13
d_β^I	250	$4 \cdot 10^{-12}$	51
d_β^{II}	340	$2 \cdot 10^{-12}$	72
r_β	530	$2 \cdot 10^{-14}$	125
f_β	570	—	—

ничной межзеренной фазы поликристаллической структуры. Все наблюдаемые в этой кристаллической структуре переходы имеют релаксационную природу.

Спектр внутреннего трения для системы β_p-B (фиг. 1, в) при $\nu \approx 1$ Гц также содержит пять переходов. Это C_{β_p-B} при $T = 150$ К (C_β по обозначению в табл. 2); $d_{\beta_p-B}^I$ при $T = 250$ К; $d_{\beta_p-B}^{II}$ при $T = 340$ К (d_β по обозначению в табл. 2); r_{β_p-B} при $T = 530$ К (r_β по обозначению в табл. 2). Диссипативный процесс нерелаксационной природы f_{β_p-B} при $T = 570$ К (обозначение f_β в табл. 2). Механизмы данных процессов релаксации аналогичны механизмам процессов в α_p-B .

Спектр внутреннего трения для системы β_m-B (фиг. 1, с) при $\nu \approx 1$ Гц содержит четыре перехода (табл. 3). Это $d_{\beta_m-B}^I$ при $T = 238$ К; $d_{\beta_m-B}^{II}$ при $T = 303$ К (d_β по обозначению в табл. 3); t_{β_m-B} при $T = 490$ К (t_β по обозначению в табл. 3), который связан с процессом вязкого смещения двойниующих или краевых дислокаций кристаллической структуры в поле механических напряжений. Нерелаксационный процесс f_{β_m-B} при $T = 573$ К (f_β по обозначению в табл. 3).

Спектр внутреннего трения для стеклообразной кислородной системы $g-B_2O_3$ (фиг. 1, d) при $\nu \approx 1$ Гц содержит три перехода (табл. 4).

Переход, обнаруживаемый на спектрах $\text{tg } \delta - f(T)$ для систем β_p-B и β_m-B при температуре $T \approx 570$ К, имеет нерелаксационную природу: Это f -переход. Этот же переход имеет место и в системе α_p-B (фиг. 1, а), однако он скрыт, налагающимся на него, релаксационным r_{α_p-B} -переходом. Это совмещение двух процессов в одном интервале температур приводит к расширению по температуре этого совместного

Таблица 3

R	T_p, K	$B_i (\pm 20\%), c$	$U_i (\pm 1), кДж/моль$
d_{β}^{II}	238	$4 \cdot 10^{-14}$	57
d_{β}^{II}	303	$3 \cdot 10^{-14}$	77
t_{β}	490	$1 \cdot 10^{-14}$	125
f_{β}	573	—	—

Таблица 4

R	T_p, K	$B_i (\pm 20\%), c$	$U_i (\pm 1), кДж/моль$
ϑ	30	$3 \cdot 10^{-13}$	7
β	150	$2 \cdot 10^{-13}$	34
α	550	$6 \cdot 10^{-10}$	105

перехода. Переход f_{α_p-B} обозначен штриховой линией на спектре (фиг. 1, а). Более отчетливо этот переход проявляется в системе β_p-B , на низкотемпературной ветви которого наблюдается r_{β_p-B} -переход. В системе β_m-B переход f_{β_m-B} проявился наиболее отчетливо, практически разделившись с релаксационным t_{β_m-B} -переходом.

Релаксационная природа всех выявленных переходов в исследуемых системах, за исключением f -перехода, позволяет построить температурно-частотные зависимости $\lg v - f(1/T, K)$. Это позволяет определить энергию активации U_i каждого процесса и величину предэкспоненциального коэффициента B_i в уравнении Больцмана – Аррениуса при определении температурной зависимости времени релаксации. Методики определения релаксационных параметров и констант по этим экспериментальным данным достаточно подробно изложены в [9–11].

Исследование внутреннего трения методом затухания свободных крутильных колебаний в рамках теории упругости требует решения уравнения движения (1.3) при следующих граничных условиях: ось Z совпадает с продольной осью исследуемого образца (в общем случае круглого сечения радиуса R); на жестко защемленном конце исследуемого образца ($Z = 0$) смещения равны нулю, а боковая поверхность образца не подвержена внешнему воздействию, т.е.

$$u_x = u_y = u_z = 0 \quad \text{при} \quad Z = 0$$

$$\sigma_{ik}n_k = 0 \quad \text{при} \quad r = R \tag{2.1}$$

где u_i – смещение, r – текущее значение радиуса исследуемого образца ($0 \leq r \leq R$), n_k – составляющие вектора нормали к боковой поверхности стержня. На свободном конце исследуемого образца при $Z = L$ (L – длина исследуемого образца) в момент времени $t = t_0$ от воздействия внешних сил возникает скручивающий момент $M = M_B$ равный сумме моментов внутренних напряжений. В этот момент времени ($t = t_0$) образец закручивается на угол φ , а в интервале времени $t > t_0$ внешние силы, деформировавшие образец, снимаются, и внешний скручивающий момент удовлетворяет условию:

$$M = M_B = \int (x\sigma_{zy} - y\sigma_{xz}) dx dy = 0 \tag{2.2}$$

Начальные условия в состоянии термодинамического равновесия имеют вид:

$$u_x = u_y = u_z = 0$$

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial u_y}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial u_z}{\partial t}\right) = 0 \quad (2.3)$$

$$\Delta_{ik}^{(\alpha)} = \Psi_{ik}^{(\alpha)} - \bar{\Psi}_{ik}^{(\alpha)} = 0 \quad (2.4)$$

Здесь $\Psi_{ik}^{(\alpha)}$ и $\bar{\Psi}_{ik}^{(\alpha)}$ – неравновесные и равновесные значения внутренних параметров состояния [7]. Соотношения (2.2)–(2.4) означают, что в начальный момент времени исследуемый образец находился в состоянии термодинамического и механического равновесия.

Решение уравнения (1.3) при условиях $u_x = u\varphi(Z, t)$; $u_y = x\varphi(Z, t)$; $u_z = 0$ представляется выражением [12]:

$$\rho \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}\right) = \sum_{j=1}^N B_j \int_{t_0}^t \left[\frac{d^2 \varphi(Z, t)}{dZ^2}\right] \exp\left[\frac{(t_0 - t)}{\tau_j}\right] dt \quad (2.5)$$

где B_j – положительная постоянная, удовлетворяющая условию $\sum B_j \equiv G$ (G – модуль сдвига); τ_j – время релаксации; t – текущее время.

Для решения соотношения (2.5) используется преобразование Лапласа – Карсона [13] в результате чего функция $\varphi(Z, t)$ в области изображений (при $Z = L$) представляется в виде:

$$\varphi^\wedge(p, t) = \left(\frac{2M}{\pi\rho R^4}\right) [1 - \exp(-pt)] \left(\frac{\lambda}{p^2}\right) \left(\frac{\text{sh}\lambda Z}{\text{ch}\lambda t}\right) \quad (2.6)$$

где λ – логарифмический декремент колебательного процесса.

Для преобразования изображения (2.6) в оригинал, разложим трансформанту Лапласа $\varphi^\wedge(p, t)$, которая является мероморфной функцией, в ряд по теореме Коши. В этом случае изображение (2.6) принимает вид

$$\varphi^\wedge(p, t) = \Phi \left\{ \left(p - \frac{2M}{\pi\rho R^4}\right) [1 - \exp(-pt)] \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sin\pi \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{Z}{L} \right\} \quad (2.7)$$

$$\Phi(p) = \left[p^2 + \frac{\pi^2(n+1/2)^2}{\rho L^2} \sum_j B_j \frac{p\tau_j}{1+p\tau_j} \right]^{-1} \quad (2.8)$$

В результате обращения функции $\Phi(p)$, сокращения на множитель $[1 - \exp(-pt)]$, с переходом к пределу $p \rightarrow 0$ (что соответствует $t \rightarrow \infty$) [14], получим решение, которое при $t \geq t_0$ описывает процесс затухания крутильных колебаний исследуемого образца вокруг равновесного значения угла φ_0 [15]:

$$\varphi(Z, t) = \frac{A}{G} Z - C D e^{-t/\tau_j} - C \frac{D}{a_n} e^{-Et} \cos(a_n K t) - C \frac{H}{a_n} e^{-Et} \sin(a_n K t) \quad (2.9)$$

$$A = \frac{2M}{\pi R^4}, \quad C = \frac{2A}{\rho L} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sin\pi \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{Z}{L}, \quad D = \sum_{j=1}^n \frac{B_j}{G} \frac{\tau_j^4 a_n^2}{(1 + \tau_j^2 a_n^2)^2}$$

$$E = \frac{a_n^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{B_j}{G} \frac{\tau_j}{(1 + \tau_j^2 a_n^2)}, \quad K = 1 + \sum_{j=1}^n \frac{B_j}{G} \frac{\tau_j^2 a_n^2}{(1 + \tau_j^2 a_n^2)}$$

$$H = \sum_{j=1}^n \frac{B_j}{2G} \frac{\tau_j a_n}{(1 + \tau_j^2 a_n^2)} \left(1 + \frac{2\tau_j^2 a_n^2}{1 + \tau_j^2 a_n^2} \right)$$

Слагаемые в соотношении (2.9), не содержащие периодических функций от времени $\cos(a_n Kt)$ и $\sin(a_n Kt)$, характеризуют движение образца в одном направлении, т.е. закручивание на определенный угол. Слагаемые, содержащие периодические функции, характеризуют затухание колебаний. Если время наблюдения за процессом t значительно больше времени действия скручивающего момента M , то соотношение (2.9) может быть представлено в виде:

$$\varphi(Z, t) = \frac{2A}{\rho L} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(b_n/(ZL))}{b_n \cos b_n} + (1+a) \sin b_n \right] e^{-t/\tau_n} \frac{1}{\omega_n} \sin(\omega_n t + \theta_n) \quad (2.10)$$

$$\theta_n = \arccos[1 - (1/(2a_n^2 \tau^2))], \quad b_1 = a^{0.5}, \quad b_{n+1} = n\pi + (a/n)\pi$$

$$a \equiv \pi R^4 \rho L / (2I), \quad a_n \equiv G b_n^2 / (\rho L), \quad a \ll 1$$

$$\omega_n = (4a_n^2 \tau^2 - 1)^{0.5} / (2\tau)$$

где I – момент инерции крайнего сечения образца (при $Z = L$).

Из соотношений (2.10) определяется логарифмический декремент основной гармоники колебательного процесса [16], который характеризует степень неупругости в изотермических условиях и на базе которого определяется спектр внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ [1]:

$$\lambda = \pi \left\{ \left[\left(\frac{B_1}{G\omega\tau_1} \right) + \left(\frac{B_2}{G\omega\tau_2} \right) \right] + \sum_{j=1}^N \left(\frac{B_j}{G} \right) \left(\frac{\omega\tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \right) \right\} \quad (2.11)$$

где $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N$ – времена релаксации j -ого числа возможных релаксационных процессов в исследуемой системе; B_1, B_2, \dots, B_N – положительные постоянные для каждого релаксационного процесса; G – модуль сдвига исследуемой системы.

3. Обсуждение результатов. Проведенные ранее исследования диссипативных явлений по спектрам внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ при $v = \text{const}$ в различных кристаллических, стеклообразных и стеклообразующих системах показывает, что на этих спектрах могут наблюдаться или возрастающий фон потерь, что характерно для монокристаллических металлических систем или несколько пиков потерь, накладывающихся на фон внутреннего трения. Для стеклообразных неорганических систем эти пики расположены на спектре $\text{tg } \delta - f(T)$ при температурах $T < T_g$, а возрастающий фон при $T > T_g$ [8–11].

Для органических и элементоорганических стеклообразующих систем в области температур перехода из упругого в высокоэластическое состояние, т.е. при температурах $T > T_g$ наблюдается не возрастающий фон внутреннего трения, а пик потерь. Возрастающий фон в этом случае наблюдается при температурах² $T > T_g > T_{\text{liq}}$.

² T_{liq} – температура перехода из высокоэластического состояния органической или элементоорганической стеклообразующей системы в вязкотекучее.

В поликристаллических чистых металлических системах на фон внутреннего трения накладывається пик потерь, связанный с зернограничной подвижностью элементов структуры данной системы. Это подробно изложено в [3, 17, 18] на примере олова, алюминия, меди и т.д.

Из выше изложенного, можно сделать вывод, что наиболее простым спектром $\text{tg } \delta - f(T)$ обладают чистые монокристаллические металлические системы, для которых диссипация энергии внешнего силового полевого воздействия выражается в виде фона внутреннего трения. Этот фон возрастает при повышении температуры, вплоть до температуры фазового перехода $T_{\text{лиq}}$. Кроме того, как показано на примере моно- и поликристаллического алюминия, этот фон резко возрастает при температурах $T > T_{\text{лиq}}$ [17, 18].

Из соотношения (2.11) следует, что логарифмический декремент колебательного процесса должен иметь $(N - 2)$ максимумов, каждый из которых соответствует времени релаксации $\tau_3, \tau_4, \dots, \tau_N$ [20]. Условием возникновения максимумов является соотношение $\omega\tau_\alpha = 1$ ($\alpha = 3, 4, \dots, N$). Первые два слагаемых в соотношении (2.11) дают монотонное изменение логарифмического декремента, т.е. фон внутреннего трения. В модельном представлении явлений неупругости [19] соотношение (2.11) является совокупностью двух максвелловских элементов (время релаксации τ_1, τ_2) и $(N - 2)$ элементов стандартного линейного тела.

Соотношение (2.11) предполагает исследование реакции сплошного тела на внешнее воздействие при $\omega = 2\pi\nu = \text{const}$ и постоянном значении модуля сдвига G как для фона, так и пиков потерь. При этом совершенно не принимаются в явном виде диссипативные и вязкостные характеристики явлений неупругости, хотя именно эти физико-механические параметры и определяют возрастание фона потерь при увеличении температуры и возникновение пиков потерь [20].

Учитывая связь логарифмического декремента λ колебательного процесса и угла механических потерь δ [1] фон внутреннего трения изотропной системы аналитически может быть описан соотношением типа:

$$\lambda = \pi \text{tg } \delta = \pi / (\omega\tau) \quad (3.1)$$

где ω – частота [с^{-1}]; τ – время релаксации структурных элементов исследуемой системы [с].

Соотношение (3.1) есть решение дифференциального уравнения модели Максвелла [21]:

$$\gamma' = (\sigma'/G) + (\sigma/\eta) \quad (3.2)$$

где $\gamma' = V$ – скорость деформации, σ и σ' – соответственно напряжение и скорость изменения напряжения, G – модуль сдвига, η – вязкость.

Время релаксации τ в уравнении (3.1) согласно представлениям Максвелла определяется в виде

$$\tau = \eta/G \quad (3.3)$$

Исходя из соотношений (3.1) и (3.3) следует, что

$$\text{tg } \delta = G/(\omega\eta) \quad (3.4)$$

Таким образом, при постоянстве частоты внешнего воздействия $\omega = \text{const}$, фон потерь возрастает с повышением температуры. Это следует из того, что температурная зависимость вязкости определяется из соотношения:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \quad (3.5)$$

где η_0 – предэкспоненциальный коэффициент, определяемый при температуре $T \rightarrow \infty$; U – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная.

Из уравнений (3.4) и (3.5) следует температурная зависимость внутреннего трения

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{\omega \eta_0 \exp(U/(RT))} \quad (3.6)$$

При этом следует отметить, что соотношение (3.2) подразумевает область линейной вязкоупругости, т.е. линейной зависимости между величиной деформации γ и скоростью деформации $\dot{\gamma}$ при возврате системы из деформированного (на величину γ), т.е. неравновесного состояния системы к равновесному. Таким образом, более высокому значению деформации γ соответствует и большее значение скорости $\dot{\gamma}$. Из этого следует, что для области линейной вязкоупругости, время релаксации τ в изотермическом режиме исследования процессов перехода системы из неравновесного в равновесное состояние является величиной постоянной, т.е. $\tau = \text{const}$.

Учитывая это, можно показать, что для области линейной вязкоупругости выполняется условие

$$\tau_T = \frac{\eta}{G} = \frac{\sigma/\dot{\gamma}}{\sigma/\gamma} = \frac{\gamma}{\dot{\gamma}} = \text{const} \quad (3.7)$$

где τ_T – время релаксации системы в изотермическом режиме исследований.

Это, в свою очередь, осуществляется для ньютоновской вязкости, т.е. для соотношения типа

$$\eta_T = \sigma/\dot{\gamma} = \text{const} \quad (3.8)$$

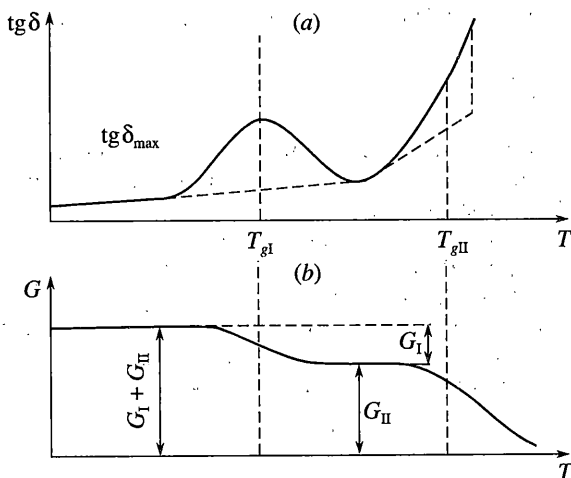
где η_T – вязкость системы в изотермическом режиме исследований.

Соотношения (3.1)–(3.8) могут полностью описать температурную зависимость релаксационного фона внутреннего трения системы любого агрегатного и фазового структурного состояния, т.е. эти соотношения пригодны как для твердых аморфных стеклообразных и кристаллических, так и жидких (кристаллизующихся или стеклообразующих) систем.

Как следует из соотношений (3.5) и (3.6) решающее влияние на реакцию исследуемой сплошной системы на внешнее воздействие оказывает температура. При этом, не предполагается зависимость $G - f(T)$. Однако, при изучении механизмов внутреннего трения монокристаллов Sn, Al, Cu и Fe на соответствующих зависимостях $\operatorname{tg} \delta - f(T)$ при постоянных частотах $\nu = \text{const}$ наблюдается возрастающий фон внутреннего трения с монотонным спадом модуля сдвига при повышении температуры исследования [18]. Спад модуля на зависимости $G - f(T)$ интенсифицируется в области температур плавления (кристаллизации) для кристаллических материалов или в области температуры стеклования для аморфных материалов. Однако, для этих же поликристаллических систем на этом фоне $\operatorname{tg} \delta - f(T)$ уже присутствует максимум потерь, а на зависимости $G - f(T)$ – нарушение монотонности температурной зависимости. Отметим, что эти изменения произошли в результате изменения внутренней структуры соответствующих систем, построенных из тех же структурных элементов, что и соответствующие монокристаллы.

Исследование аналогичных зависимостей для аморфных систем также выявляет максимумы на монотонно возрастающем фоне внутреннего трения и искривления на монотонно изменяющейся зависимости $G - f(T)$. Например, для неорганических оксидных систем, в частности для стеклообразного $g\text{-B}_2\text{O}_3$, наблюдаются максимумы потерь при температурах $T \approx 30$ К и $T \approx 150$ К при частоте $\nu \approx 1$ Гц, а в области температур структурного стеклования имеет место возрастающий фон внутреннего трения.

Отмеченные факторы дают основания для более глубокого рассмотрения реакции тела на внешнее воздействие, которое учитывает не только влияние частоты и температуры на физико-механические характеристики, но и атомного или молекулярно-



Фиг. 2

структурного строения исследуемой системы. Все это требует перехода от рассмотрения реакции системы как сплошного тела, к реакции системы с позиций дискретного атомно-молекулярного строения. При этом сама исследуемая система представляется в виде совокупности атомно-структурных подсистем, по-разному реагирующих на внешнее воздействие [20, 22].

Рассмотрим случай, когда исследуемый образец состоит из двух структурных подсистем, представив его в виде сэндвича (I + II) жестко заземленного одним концом, а на другой его конец приложена деформация $\gamma(t)$ [20]. Жесткость данного образца определяется суммой жесткостей составляющих, т.е. $\Phi_C = \Phi_I + \Phi_{II}$. В этом случае, в области температур $T < T_{gI}$ модуль сэндвича определяется суммой модулей $G_C = G_I + G_{II}$ (фиг. 2), а дифференциальное уравнение соответствует феноменологической обобщенной модели Максвелла в виде:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_I}{\eta_I} \sigma_I + \frac{G_{II}}{\eta_{II}} \sigma_{II} = (G_I + G_{II}) \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.9)$$

Учитывая, что напряжение на сэндвиче определяется в виде суммы, т.е.: $\sigma = \sigma_I + \sigma_{II}$, подставим напряжение σ_{II} в уравнение (3.9) и, продифференцировав по времени, получим

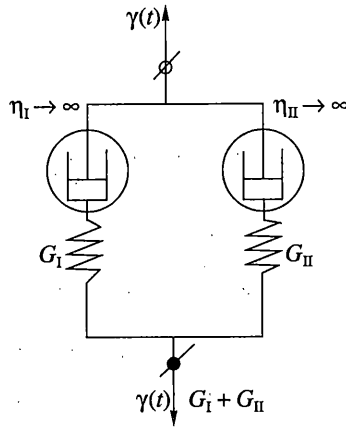
$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} + \left(\frac{G_I}{\eta_I} + \frac{G_{II}}{\eta_{II}} \right) \frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_I G_{II}}{\eta_I \eta_{II}} \sigma = (G_I + G_{II}) \left(\frac{d^2\gamma}{dt^2} \right) + G_I G_{II} \left(\frac{1}{\eta_I} + \frac{1}{\eta_{II}} \right) \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.10)$$

В случае постоянства деформации, т.е. $\gamma(t) = \gamma_0 = \text{const}$ при $t \geq t_0$ уравнение (3.10) принимает вид:

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} + \left(\frac{G_I}{\eta_I} + \frac{G_{II}}{\eta_{II}} \right) \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) + \left(\frac{G_I G_{II}}{\eta_I \eta_{II}} \right) \sigma = 0 \quad (3.11)$$

Решением уравнения (3.11) является выражение

$$\sigma(t) = A \exp\left(-\frac{G_I t}{\eta_I}\right) + B \exp\left(-\frac{G_{II} t}{\eta_{II}}\right) \quad (3.12)$$



Фиг. 3

или

$$\sigma(t) = G_I \gamma_0 \exp\left(-\frac{G_I}{\eta_I} t\right) + G_{II} \gamma_0 \exp\left(-\frac{G_{II}}{\eta_{II}} t\right) = G_I \gamma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_I}\right) + G_{II} \gamma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{II}}\right) \quad (3.13)$$

В этом случае имеет место два времени релаксации τ_I, τ_{II}

$$\tau_I = \eta_I / G_I, \quad \tau_{II} = \eta_{II} / G_{II} \quad (3.14)$$

Характерные особенности двойной обобщенной модели Максвелла (простая модель I + простая модель II) хорошо заметны, если времена релаксации τ_I и τ_{II} значительно различаются по величине, а начальные значения $G_I \gamma_0$ и $G_{II} \gamma_0$ одного порядка. В противном случае, практически невозможно по экспериментальным данным в условиях $\gamma(t) = \gamma_0 = \text{const}$ отличить релаксацию с двумя временами релаксации от релаксации с одним временем.

Уравнение (3.13) можно преобразовать к виду:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G_I \exp\left(-\frac{G_I}{\eta_I} t\right) + G_{II} \exp\left(-\frac{G_{II}}{\eta_{II}} t\right) \quad (3.15)$$

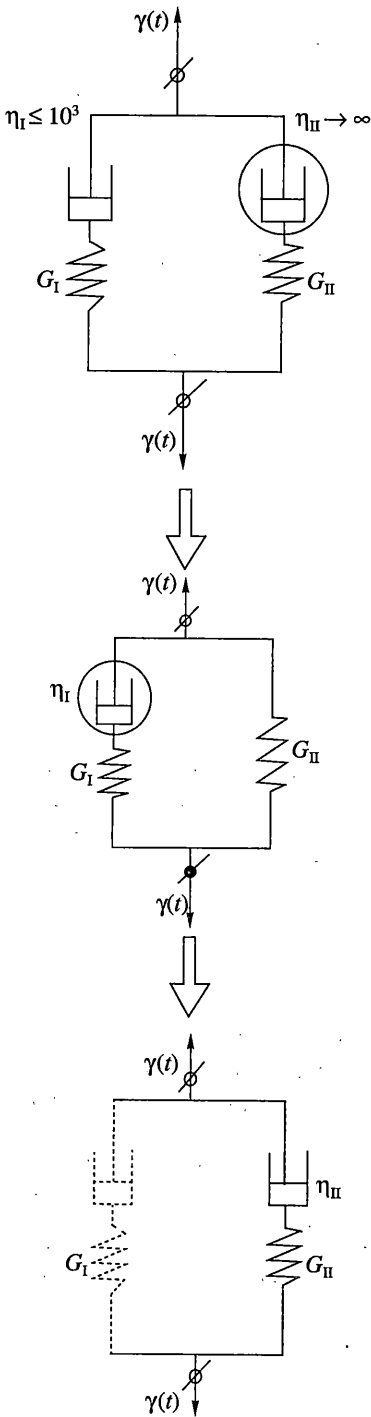
В интервале температур $T < T_{gI}$ экспериментальные значения вязкости η_I и η_{II} не определяются, т.е. $\eta_I \rightarrow \infty$ и $\eta_{II} \rightarrow \infty$, поэтому обобщенная модель вырождается в обычную упругую гукковскую модель (фиг. 3), где $G(t) = G_I + G_{II}$ (следует из уравнения (3.15)).

В области температур $T_{gI} < T < T_{gII}$ вязкость модели I достигает значения $\eta_I \leq 10^{13}$ Пз, что приводит к проявлению вязкоупругих свойств модели I. Для модели II в этой области температур продолжает выполняться условие твердого тела, т.е. $\eta_{II} \rightarrow \infty$, и поэтому реакцией данной ветви на внешнее воздействие является мгновенная упругость с модулем G_{II} (фиг. 4). Модель сэндвича преобразуется к виду модели стандартного линейного тела, которая описывается соотношением вида

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_I}{\eta_I} \sigma = (G_I + G_{II}) \frac{d\gamma_0}{dt} + \frac{G_{II} G_I}{\eta_I} \gamma_0 \quad (3.16)$$

Решением уравнения (3.16) является функция

$$\sigma(t) = G_{II} \gamma_0 + G_I \gamma_0 \exp\left(-\frac{G_I}{\eta_I} t\right) \quad (3.17)$$



Фиг. 4

Откуда следует

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G_{II} + G_I \exp\left(-\frac{G_I}{\eta_I} t\right) = G_{II} + G_I \exp\left(-\frac{t}{\tau_I}\right) \quad (3.18)$$

В условиях релаксации ветви I при $t \rightarrow \infty$ так называемый релаксирующий модуль $G(t) \rightarrow G_{II}$. В этом случае модуль ветви II определяется как $G_{II} = G_C - G_I$ (G_C – модуль сдвига сэндвича), а дефект модуля обобщенной модели определяется в виде

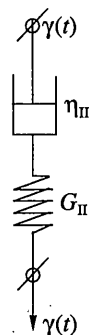
$$\Delta = (G_C - G_I)/G_C = G_{II}/G_C \quad (3.19)$$

Однако, в данном статическом режиме исследования $\gamma(t) = \gamma_0 = \text{const}$ при условии того, что $\Phi_{II} > \Phi_I$, а $G_{II} > G_I$ и $T_{gII} > T_{gI}$ в области температур $T_{gI} < T < T_{gII}$ модуль G_{II} практически не изменяется и обнаружить спад модуля всей модели в данной области температур, практически невозможно. Физико-механические характеристики более жесткой и высокотемпературной ветви II сэндвич-модели, практически нивелируют дефект модуля Δ . На температурной зависимости модуля всей системы наблюдается только зависимость $G_{II} - f(T)$ (фиг. 2) (это соответствует модели на фиг. 5).

В этом случае, максимально информативным является динамический способ внешнего воздействия, при котором исследуется спектр внутреннего трения сэндвич-системы как реакции на это воздействие (фиг. 2, а). Каждый пик потерь на спектре характеризует размораживание кинетической подвижности определенной структурной подсистемы, имеющей свои значения локальной диссипативной функции и упругого коэффициента. Рассматривать дефект модуля сэндвич-системы с позиций сплошного континуума не представляется возможным. В этом случае для определения дефекта модуля необходимо использовать аппарат молекулярной динамики с расчетом силовых коэффициентов упругости при смещении релаксирующей частицы из одного положения равновесия в другое с переходом через потенциальный барьер [23]. Если перехода не наблюдается, тогда силовой коэффициент определяется параметрами колебательного процесса рассматриваемой частицы на дне потенциальной ямы.

В режиме внешнего воздействия $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ процесс реакции сэндвича в рамках модели Максвелла (уравнение (3.2)) может быть представлен в виде

$$d\sigma_i/dt = \sigma_i/\tau_i = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.20)$$



Фиг. 5

С учетом $d\gamma/dt = \omega\gamma_0 \cos \omega t$ для установившегося режима имеет место соотношение

$$\sigma = \left(\frac{G_I \gamma_0 \eta_{II} \omega}{\sqrt{G_I^2 + \eta_{II}^2 \omega^2}} \right) \sin(\omega t + \theta). \quad (3.21)$$

Угол сдвига фаз δ между напряжением и деформацией определяется в виде

$$\operatorname{tg} \delta = G_I / (\omega \eta_{II}) \quad (3.22)$$

Для модели стандартного линейного тела (3.15) будем иметь дифференциальное уравнение следующего вида:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_I}{\eta_{II}} \sigma = \left((G_{II} + G_I) i \omega + \left(\frac{G_{II} G_I}{\eta_{II}} \right) \right) \gamma_0 e^{i \omega t} \quad (3.23)$$

В рассматриваемом случае в зависимость $\sigma - f(\gamma)$ входит и время t , поэтому по теории линейных систем деформация $\gamma(t)$ представляет собой входную функцию вида $\gamma_0 e^{i \omega t}$, а $\sigma(t)$ является выходной функцией того же самого вида. Таким образом, выходная функция $\sigma(t)$ связана с входной функцией соотношением

$$\sigma(t) = G^*(i\omega) \gamma(t) = G^*(i\omega) \gamma_0 e^{i \omega t} \quad (3.24)$$

где $G^*(i\omega)$ – комплексный модуль сдвига.

Прологарифмировав уравнение (3.15) и подставив $d\sigma/dt$ и σ в уравнение (3.23) после сокращения на $\gamma_0 e^{i \omega t}$ получаем соотношения для динамического модуля $G_I(\omega)$ и модуля потерь $G_{II}(\omega)$:

$$G_I(\omega) = G_{II} + \frac{G_I \omega^2 \eta_{II}^2}{G_I + \omega^2 \eta_{II}^2} \quad (3.25)$$

$$G_{II}(\omega) = \frac{G_I^2 \omega \eta_{II}}{G_I^2 + \omega^2 \eta_{II}^2} \quad (3.26)$$

Учитывая, что

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G_{II}(\omega)}{G_I(\omega)} = \frac{G_I^2 \omega \eta_{II}}{G_{II} G_I^2 + G_{II} \omega^2 \eta_{II}^2 + G_I \omega^2 \eta_{II}^2}$$

после соответствующих преобразований получаем

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega \tau_1 G_I}{(G_I + G_{II}) \omega^2 \tau_1^2 + G_{II}} \quad (3.27)$$

Из соотношения (3.27) следует, что максимального значения угол сдвига фаз достигает при соотношении $\omega \tau_1 = 1$, т.е.

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{G_I}{G_I + 2G_{II}} \quad (3.28)$$

Из изложенного следует, что возрастающий фон внутреннего трения (случай бездефектных монокристаллов) может быть описан соотношением (3.22). Пик потерь, накладывающийся на фон внутреннего трения (случай поликристаллов или аморфных систем) описывается соотношением (3.27). На спектре внутреннего трения $\operatorname{tg} \delta - f(T)$ при $\omega = \text{const}$ в общем случае может наблюдаться много пиков потерь, которые проявляются в твердом агрегатном состоянии, т.е. в области температур ниже T_g или T_{cr} [5, 8, 17, 18]. Каждый пик потерь на спектре (в соответствии с внешним воздействием) фиксирует проявление подвижности определенной структурной единицы при повышении температуры. При этом подвижность каждой структурной подсистемы (структурной единицы) обуславливает потерю части энергии внешнего воздействия, что и проявляется в виде пика потерь на спектре.

Для спектра внутреннего трения, состоящего из одного пика потерь и возрастающего при более высоких температурах фона, феноменологическая модель может быть представлена как совокупность двух элементарных моделей Максвелла. В этом случае, модуль всей системы представляется в виде суммы модулей двух подсистем, т.е. $G = G_I + G_{II}$; с учетом соотношения (3.28) определяется модуль G_I системы. В этом случае модуль G_{II} определяется в области температур $T > T_{gl}$.

Таким образом, можно сделать следующие заключения: если система состоит из одной структурной подсистемы, то на спектре $\operatorname{tg} \delta - f(T)$ для этой системы будет наблюдаться возрастающий (при повышении температуры) фон внутреннего трения; данный фон внутреннего трения аналитически может быть описан дифференциальным уравнением модели Максвелла; физико-механические и физико-химические характеристики (вязкость, упругость, энтальпия и т.д.) системы полностью определяются этими же характеристиками единственной структурной подсистемы; переход системы из одного конденсированного агрегатного состояния в другое полностью определяется кинетической подвижностью элементов данной структурной подсистемы, которая называется агрегатной подсистемой; вязкость η и упругость G системы, рассматриваемой с позиций сплошного тела, в данном случае, совпадают соответственно с диссипативным r и силовым K параметрами [8] агрегатной структурной подсистемы.

Введение диссипативного и силового параметров структурных подсистем вызвано тем, что для твердого агрегатного состояния понятие вязкости системы, принятого для жидкого агрегатного состояния, не во всех случаях корректно. Так для кристаллических систем при температурах $T < T_{cr}$ и при значениях напряжений $\sigma < \sigma_p$ в них возникают не релаксирующие во времени напряжения, а сама система в первом приближении может считаться идеальным упругим телом, в котором вязкость $\eta \rightarrow \infty$. Однако, как было показано выше, даже в случае механической обратимости, реальная система обладает термодинамической необратимостью, что и приводит к возникновению фона потерь на спектре $\operatorname{tg} \delta - f(T)$. Для описания этого диссипативного процесса и введен соответствующий диссипативный параметр r . Ранее [8] для стеклообразных систем, находящихся в твердом агрегатном, но жидком фазовом состоянии, для релаксационных процессов, проявляющихся ниже температуры T_g , были введены соответ-

вующие для каждого процесса квазивязкие диссипативные и квазиупругие коэффициенты. В этом случае, время релаксации для любого процесса, независимо от того проявляется ли он при температурах $T < T_g$ или при температурах $T > T_g$, определяется из соотношения:

$$\tau_i = r_i / K_i \quad (3.29)$$

где r_i – квазивязкий диссипативный коэффициент, а K_i – квазиупругая силовая характеристика процесса. Если принять, что силовая квазиупругая характеристика процесса K_i эквивалентна силовой константе связи k_i , удерживающей структурный элемент около положения равновесия и определяемой по данным инфракрасной спектроскопии (ИКС), то K_i связана с частотой колебания структурного элемента на дне потенциальной ямы около положения структурного равновесия. Эта связь, в приближении гармонического осциллятора, определяется в виде [24]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_i}{m_i} \right)^{0.5} \quad (3.30)$$

где ν – частота колебания структурного элемента у положения равновесия, m_i – масса этого структурного элемента. Силовая константа связи k_i представляет собой вторую производную от энергии колеблющегося структурного элемента в положении равновесия. В зависимости от типа связи, удерживающей структурный элемент в положении равновесия, силовая константа k_i в разной степени зависит от равновесного межатомного расстояния, но в любом случае эта связь обратно пропорциональна этому межатомному расстоянию d , т.е.

$$k_i = f(1/d) \quad (3.31)$$

Поэтому можно предположить, что и силовая квазиупругая характеристика процесса K_i величина обратно пропорциональная межатомному расстоянию. Но межатомное расстояние пропорционально коэффициенту термического объемного расширения системы, поэтому пропорционально зависит и от температуры, т.е. $K_i = f(T)$.

Для монокристаллической системы, состоящей из одной подсистемы (о чем упоминалось выше) силовая квазиупругая характеристика K_i релаксационного процесса может быть отождествлена с модулем упругости (сдвига), поэтому можно принять, что уменьшение силовой квазиупругой характеристики K_i коррелирует с уменьшением модуля на 2–4% при увеличении температуры на каждые 100 градусов [25].

Для расчета локальных диссипативных и квазиупругих характеристик самого низкотемпературного релаксационного ϕ -процесса, обнаруженного на спектре $\text{tg } \delta = f(T)$ для $g\text{-B}_2\text{O}_3$, воспользуемся основными положениями эмпирического метода молекулярной механики [24]. Силовое поле может быть представлено в виде суммы изменения энергии при растяжении связей, деформации валентных и торсионных углов, межмолекулярных взаимодействий (в данном случае, межчастичные взаимодействия), т.е.

$$U = \Sigma U_1 + \Sigma U_2 + \Sigma U_3 + \Sigma U_4 \quad (3.32)$$

Соотношение (3.32) может включать также составляющую стерической энергии частиц, которая обуславливается электростатическими взаимодействиями и взаимодействием типа Юри – Бредли.

Для расчета силовых полей, кроме принятия модели дискретного приближения, введем еще ряд допущений: каждую подсистему представим в виде ячейки, состоящей из структурно-кинетических единиц, имеющих одинаковые массы m_i , геометрические и энергетические характеристики, свои минимумы потенциальной энергии и потенциальные барьеры; свои локальные диссипативные и квазиупругие характеристики. Предполагается, что при низких температурах имеет место равновесное состояние системы, как совокупности различных структурно-кинетических единиц. В этом случае,

все ячейки находятся в своих соответствующих минимумах энергии с соответствующим распределением Больцмана; при колебательных движениях каждой ячейки ее перемещение осуществляется по некоторой области потенциальной энергетической поверхности, описывающей энергию ячейки данного вида как функцию ее положения, температуры и частоты внешнего воздействия; при расчетах силовых полей будет использоваться квазигармоническое приближение, предполагающее, что колебания ячеек или структурно-кинетических единиц данной подсистемы являются гармоническими при любой температуре, однако имеет место тепловое расширение; что приводит к изменению расстояния между атомами, а следовательно и к изменению сил взаимодействия между ними; каждая ячейка (подсистема) реагирует квазинеzависимо от других ячеек (подсистем) на внешнее силовое воздействие; наличие ячеек как совокупности определенных структурно-кинетических единиц позволяет учитывать ангармонизм при колебаниях частиц в одной ячейке, в то время как колебания частиц в другой ячейке (при этих же температурных и частотных внешних воздействиях) описываются гармоническим приближением; коэффициент термического расширения всей системы обеспечивается коэффициентом термического расширения агрегатной структурной подсистемы (агрегатной ячейки) в иерархии структурно-кинетических подсистем; все валентные связи В-О-В при реакции δ -подсистемы на внешнее воздействие остаются неразорванными при переходе структурно-кинетических единиц из одного положения равновесия в другое.

Исходя из основ теории колебаний молекул, с учетом выдвинутых выше допущений, можно потенциальную энергию системы (подсистемы) состоящей из n частиц представить разложением в ряд Тейлора. Вторая производная потенциальной энергии по смещению представляет собой силовую постоянную k_j , поэтому гармоническое силовое поле будет выражаться соотношением [24]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3n} k_{ij} \Delta x_i \Delta x_j \quad (3.33)$$

Соотношение (3.33) в рамках гармонического приближения определяет систему связанных осцилляторов. Для этой системы силовые постоянные группируются в виде матрицы с диагональными ($i = j$) и перекрестными ($i \neq j$) членами

$$\begin{vmatrix} k_{11} - m\mu & k_{12} & k_{13} & \dots & k_{1,3n} \\ k_{21} & k_{22} - m\mu & k_{23} & \dots & k_{2,3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{3n,1} & \dots & \dots & \dots & k_{3n,3n} - 1 \end{vmatrix} \quad (3.34)$$

где m – масса осциллятора; μ – коэффициент, связанный с периодом колебаний. При приравнении определителя (3.34) нулю и решении его относительно μ находятся частоты колебаний $\nu = \sqrt{\mu}/(2\pi)$. Если силовые постоянные известны, то решение прямой задачи дает частоты колебаний в результате вычисления собственных значений матрицы, соответствующей рассматриваемому определителю.

Учет только диагональных членов, соответствует системе несвязанных осцилляторов, напряженно-деформационное поведение каждого из которых описывается законом Гука. В общем случае учитываются и перекрестные члены, что соответствует одновременному смещению двух координат.

При больших отклонениях частиц от положения равновесия, гармоническое описание становится недостаточным для определения потенциальной энергии этих частиц. Все большее значение приобретают высшие члены разложения энергии в ряд Тейлора. Эффекты, связанные с ангармоничностью колебательных смещений частиц из по-

ложения равновесия требуют включения в это разложение кубических членов или замену гармонического потенциала на функцию типа функции Морзе, что приводит к значительным математическим трудностям. Такая замена приемлема при определении потенциальной энергии неподвижных частиц (статических случаев), т.е. случаев, когда колебательные формы смещения частиц из положения равновесия отсутствуют. Центральная проблемой анализа колебательных спектров является нахождение силового поля по экспериментально наблюдаемым частотам колебаний определенных функциональных групп, что фиксируется методами колебательной спектроскопии на соответствующих спектрах (инфракрасных, комбинационного рассеяния и т.п.). Однако в этом случае основным препятствием является большое число силовых постоянных. Вследствие того, что многие из недиагональных силовых постоянных являются незначительными, то ими пренебрегают с целью упрощений расчетов полного силового поля.

Одним из таких упрощений является диагональное центральное силовое поле. В этом силовом поле используются одни межъядерные расстояния, имеющиеся в молекуле. Физически это отвечает модели, в которой гармонические силы действуют между всеми возможными парами атомов, независимо от того, соединены они химической связью или нет. В данной модели полагается, что возвращающие частицу к положению равновесия силы, действуют как вдоль, так и поперек ковалентных связей. Эти возвращающие силы стремятся восстановить равновесные длины связей x , равновесные валентные углы Θ и равновесные торсионные углы ω . Данная модель предполагает пренебрежение всеми недиагональными силовыми постоянными и рассматривает силовое поле, состоящее из гармонических потенциалов согласно закону Гука [24]:

$$U_B = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_i k_{x,i} (x_i - x_{0i})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_n k_{\Theta,n} (\Theta_n - \Theta_{0n})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_m k_{\omega,m} (\omega_m - \omega_{0m})^2 \quad (3.35)$$

Нормальные колебательные координаты, соответствующие этому силовому полю, представляют собой суммы внутренних координат, взятых с различными коэффициентами. Т.е. имеется набор силовых постоянных, который включает в себя силовую постоянную для растяжения $k_{x,i}$ химических связей, силовые постоянные $k_{\Theta,n}$ и $k_{\omega,m}$ для деформации валентных Θ и торсионных ω углов.

В гармоническом приближении потенциальные функции для растяжения и деформации валентных углов представляются соотношениями вида [24]:

$$U_x = (1/2)k_x(x - x_0)^2, \quad U_{\Theta} = (1/2)k_{\Theta}(\Theta - \Theta_0)^2 \quad (3.36)$$

При больших деформациях ожидаются отклонения от гармонического приближения. В этом случае можно использовать функцию Морзе или оборвать ряд Тейлора за кубическим членом разложения для растяжения связей и деформаций валентных углов. В этом случае, потенциальная функция для растяжения связей будет представляться в виде:

$$U_x = (1/2)k_x(x - x_0)^2 + k'(x - x_0)^3 \quad (3.37)$$

где k' – силовой коэффициент ангармоничности.

Соотношение (3.37) хорошо представляет потенциальное поле при аномально длинных связях [24], но следует иметь в виду, что при очень больших деформациях кубическая функция меняет знак.

Изменение потенциальной энергии мостикового атома кислорода $U(x)$ представляется в виде [26]:

$$U = U_x + U_e = 0.5kx^2 + Aa^2 \exp[-d(x - b)^2] \quad (3.38)$$

$$U_x = 0.5kx^2, \quad U_e = Aa^2 \exp[-d(x - b)^2]$$

где U_x – разложение в гармоническом приближении потенциальной энергии атомов кислорода при их малом смещении из положения равновесия, U_e – учет наличия потенциального барьера, разделяющего два соседних положения равновесия атомов кислорода. Параметры a и b учитывают величину асимметрии потенциальных ям. Параметр b изменяется в интервале $0 \leq b \leq a$ таким образом, что при $b = 0$ глубины потенциальных ям одинаковы и асимметрия равна нулю, а при $b = a$ асимметрия максимальна и глубины потенциальных ям значительно различаются. Параметр A определяет глубину потенциальной ямы или высоту потенциального барьера. Так как глубина потенциальной ямы A и параметр асимметрии b взаимосвязаны, то параметр A также имеет статистическое распределение. Форму потенциального барьера характеризует параметр d .

В случае одномерной цепочечной структуры в ячейке ϑ -подсистемы дефект модуля может быть представлен в виде [27]:

$$\Delta = -4\beta k^2 h^2 \sum_{n=1}^2 \left[\frac{\Delta h_n}{P_1(n) + P_2(n)} \right]^2 P_1(n) P_2(n) [P_1(n) + P_2(n) - 2P_1(n)P_2(n)] \quad (3.39)$$

$$P_1(n) = 1 - \exp\{-\beta[E_n^{(2)} - E_n^{(1)}]\}, \quad P_2(n) = \exp\{-\beta[E_n^{(2)} - E_n^{(1)}]\} - \exp\{-\beta[E_n^{(3)} - E_n^{(1)}]\} \quad (3.40)$$

где $P_i(n)$ – вероятность того, что n -я релаксирующая структурно-кинетическая единица находится в потенциальной яме в одном из положений равновесия; $\beta = 1/(kT)$ – обратная температура в энергетических единицах; $E_n^{(i)}$ – величина энергии i -й потенциальной ямы; h – расстояние между двумя соседними минимумами потенциала в ангармонических осцилляторах.

Определив из экспериментальных спектров внутреннего трения дефект модуля Δ , можно определить и величину силовой постоянной k_i в виде:

$$k_i = \left(\Delta_i' \left\{ -4\beta h^2 \sum_{n=1}^2 \left[\frac{\Delta h_n}{P_1(n) + P_2(n)} \right]^2 \times \right. \right. \\ \left. \left. \times P_1(n) P_2(n) [P_1(n) + P_2(n) - 2P_1(n)P_2(n)] \right\} \right)^{1/2} \quad (3.41)$$

Дефект модуля модифицирующей подсистемы определять из представлений стандартного линейного тела с учетом частотно-временных соотношений Деборы [28].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-01-00543).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков А.А., Грусков А.Д., Ломовской В.А. Релаксационная спектрометрия как метод исследования физико-механических характеристик материалов // 5-й Междунар. симпоз. “Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред”. М.: Граффрос, 1999. С. 90–103.
2. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969. 330 с.
3. Зинер С. Упругость и неупругость металлов // Сб. “Упругость и неупругость металлов”. М.: Иностран. лит., 1954. С. 9–168.
4. Дугладзе Г.М., Дарсавелидзе Г.Ш., Цагарейшвили Г.В., Тавадзе Ф.Н. Внутреннее трение в волокнах бора // Тр. Всес. совещания “Механизмы внутреннего трения в твердых телах”. М.: Наука, 1976. С. 66–68.

5. Хачапуридзе Р.А., Дарсавелидзе Г.Ш., Тавадзе Г.Ф., Цагарейшвили Г.В., Тавадзе Ф.Н. Спектр внутреннего трения β -ромбоэдрического бора // Тр. Всес. совещания "Механизмы внутреннего трения в твердых телах". М.: Наука, 1976. С. 63–66.
6. Горшков А.А., Грусков А.Д., Ломовской В.А., Фомкина З.И. Феноменологическое описание явления неупругости в компаундах // 7-й Междунар. симпоз. "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред". М.: МАИ, 2001. С. 106–113.
7. Финкельштейн Б.Н., Фастов Н.С. К теории релаксационных явлений в твердых телах // ДАН СССР. 1950. Т. 71. № 5. С. 875–879.
8. Ломовской В.А. Локальные диссипативные явления в кристаллических модификациях бора // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1454–1466.
9. Бартнев Г.М., Ломовской В.А. Релаксационные переходы в стеклообразном V_2O_3 и их молекулярные механизмы // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 404–410.
10. Ломовской В.А., Бартнев Г.М. Влияние типа щелочного катиона стекол на релаксационные свойства бинарных щелочно-боратных стекол // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1449–1460.
11. Ломовской В.А. Особенности α -процесса релаксации в стеклообразном V_2O_3 // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 291–300.
12. Фастов Н.С. Релаксационные явления в металлах и сплавах // Тр. совещания по релаксационным явлениям. М.: Metallurgizdat, 1960. С. 169–176.
13. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. М.: Высшая школа, 1965. 467 с.
14. Свеишников А.Г., Тихонов А.Н. Теория функций комплексной переменной. М.: Наука, 1970. 304 с.
15. Фастов Н.С. О высокотемпературной ветви фона внутреннего трения // ДАН СССР. 1961. Т. 138. № 5. С. 1069–1072.
16. Фастов Н.С. К теории упругого последействия // Сб. "Проблемы металловедения и физики металлов". М.: ГНТИ, 1958. № 2. С. 583–594.
17. Ке-Тин-суй. Опытное доказательство вязкого поведения границ зерен в металлах // Сб. "Упругость и неупругость металлов". М.: Иностран. лит., 1954. С. 198–222.
18. Постников В.С. Температурная зависимость внутреннего трения чистых металлов и сплавов // Успехи физических наук. 1958. Т. 66. № 1. С. 43–77.
19. Реология. Сб. под ред. Ф. Эйриха. М.: Иностран. лит., 1962. 824 с.
20. Горшков А.А., Ломовской В.А., Поливаная Е.Н. Феноменологическое описание температурного дефекта модуля сдвига с позиций обобщенной модели Максвелла // 10-й Междунар. симпоз. "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред". Т. 2. М.: МАИ, 2004. С. 66–79.
21. Maxwell J.C. On the dynamical theory of glasses // Phil. Trans. 1867. № 157. P. 52–56.
22. Ломовской В.А. Структурные подсистемы и явления механической релаксации в неорганических стеклах // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 382–384.
23. Горшков А.А., Громов В.В., Ломовской В.А. Процесс δ -релаксации и дефект модуля в диоксиде кремния // Тр. 20^й Междунар. конф. "Математическое моделирование в механике сплошных сред. Методы граничных и конечных элементов". С-Пб.: СПбГУ, 2003. Т. 2. С. 165–170.
24. Букерт У., Эллингджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. Т. 6. М.: Наука, 1987. 247с.
26. Скрипников В.А., Санин В.Н., Балашов Ю.С., Болгов А.Т. Природа низких значений коэффициента теплового расширения кварцевого стекла // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 3. С. 367–371.
27. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Наука, 1963. 231 с.
28. Ломовской В.А., Петрухин А.А. Числа Деборы и релаксационные процессы в полиметил-метакрилате // Материаловедение. 2001. № 3. С. 3–10.