

Экстремальные значения коэффициента Пуассона триклинических и моноклинических кристаллов

Волков М.А.

volkovmikh@gmail.com

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского 101-1, 119526, Москва

Для триклинических и моноклинических кристаллов найдены глобальные экстремальные значения коэффициента Пуассона, значения при некоторых частных ориентациях кристаллов и средние по всем направлениям значения.

Ключевые слова: коэффициент Пуассона, ауксетики, триклинические кристаллы, моноклинические кристаллы.

Extreme values of Poisson's ratio for triclinic and monoclinic crystals

M.A. Volkov

A.Yu. Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, prospect Vernadskogo 101-1, 119526 Moscow

Global extrema for Poisson's ratio, extrema at particular orientations of crystals and average Poisson's ratios over all orientations were found for triclinic and monoclinic crystals.

Keywords: Poisson's ratio, auxetics, triclinic crystals, monoclinic crystals.

Введение

Коэффициент Пуассона определяется как отношение поперечной деформации к продольной при одноосном растяжении. Материалы, у которых коэффициент Пуассона является отрицательным, называются ауксетиками. В статье выявлены ауксетики среди триклинических и моноклинических кристаллов. Такой анализ проводился ранее в отношении кристаллов кубической и гексагональной систем [1,2]. Анализ минимальных значений коэффициента Пуассона для некоторых частных ориентаций некоторой выборки моноклинических кристаллов был представлен в статье [3]. Ниже для всех триклинических и моноклинических кристаллов, представленных в справочнике [4], получены глобальные минимальные и максимальные, а так же средние значения коэффициентов Пуассона. Дано сравнение их с экстремальными значениями для частных ориентаций.

1. Коэффициент Пуассона кристаллов

Коэффициент Пуассона кристаллов определяется по формуле [5]

$$\nu = -\frac{s_{ijkl} n_i n_j m_k m_l}{s_{qrth} n_q n_r n_t n_h}, \quad (1)$$

где n_i - компоненты единичного вектора \mathbf{n} , вдоль которого происходит растяжение, m_i - компоненты единичного вектора \mathbf{m} , перпендикулярного к век-

тору \mathbf{n} , s_{ijkl} - тензор модулей податливости. В кристаллографической системе координат векторы представляются через углы Эйлера φ, θ, ψ следующим образом

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \sin \varphi \sin \theta \\ -\cos \varphi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{m} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \cos \theta \sin \psi \\ \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \cos \theta \sin \psi \\ \sin \theta \sin \psi \end{pmatrix}.$$

Часто вместо тензорных модулей податливости удобно использовать матричные модули s_{mn} [6].

2. Экстремумы коэффициента Пуассона при частных ориентациях кристаллов

На примере триклинических кристаллов рассмотрим изменения коэффициента Пуассона для таких ориентаций, где лишь одна компонента вектора \mathbf{n} отлична от нуля.

1) Ориентация $\mathbf{n}^T = (1,0,0)$. Такая ориентация соответствует углам Эйлера $\varphi = \theta = \pi/2$, при которых для коэффициента Пуассона имеем

$$\nu = -\frac{s_{12} \cos^2 \psi + s_{13} \sin^2 \psi + s_{14} \sin \psi \cos \psi}{s_{11}} \quad (2)$$

Экстремумы достигаются при:

$$\psi = \operatorname{arctg} \left(\frac{1 \pm \sqrt{1 + \rho_1^2}}{\rho_1} \right), \quad \rho_1 = \frac{s_{14}}{s_{13} - s_{12}}.$$

Таблица 1

Экстремальные и средние значения коэффициентов Пуассона для триклинических кристаллов

Кристалл	ν_{\min}	ν_{\max}	$\langle \nu \rangle$	ν при $n_1 = 1$		ν при $n_2 = 1$		ν при $n_3 = 1$	
				min	max	min	max	min	max
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.11	0.60	0.32	0.24	0.47	0.18	0.30	0.40	0.44
	0.11	0.66	0.37	0.30	0.38	0.19	0.51	0.25	0.65
$\text{KH}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1.03	0.33	0.14	0.20	0.20	0.33	0.12	0.49
$\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01	0.91	0.30	0.16	0.38	0.11	0.41	0.07	0.29
$\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0.01	0.75	0.32	0.06	0.25	0.03	0.75	0.12	0.43
$\text{NH}_4\text{H}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01	0.97	0.33	0.11	0.23	0.21	0.39	0.23	0.41

В частных случаях кристаллов моноклинной, орторомбической, тетрагональной, гексагональной и кубической систем $s_{14}=0$. Для таких кристаллов экстремумы достигаются при $\psi=0, \pi/2$.

2) Ориентация $\mathbf{n}^T=(0,1,0)$. Тогда $\varphi=\pi$, $\theta=\pi/2$, и для коэффициента Пуассона имеем

$$\nu = -\frac{s_{12} \cos^2 \psi + s_{23} \sin^2 \psi - s_{25} \sin \psi \cos \psi}{s_{22}}. \quad (3)$$

Экстремумы достигаются при

$$\psi = \operatorname{arctg} \left(\frac{-1 \pm \sqrt{1 + \rho_2^2}}{\rho_2} \right), \quad \rho_2 = \frac{s_{25}}{s_{23} - s_{12}}.$$

В частных случаях кристаллов орторомбической, тетрагональной, шестиконстантной ромбоэдрической, гексагональной и кубической систем $s_{25}=0$. Для этих кристаллов экстремумы достигаются при $\psi=0, \pi/2$.

3) Ориентация $\mathbf{n}^T=(0,0,1)$. Такая ориентация соответствует $\theta=0$ и двум последовательным поворотам относительно оси 3 на углы φ и ψ . Тогда коэффициент Пуассона зависит от $\nu'=\varphi+\psi$

Таблица 2

Экстремальные и средние значения коэффициентов Пуассона для моноклинных кристаллов

Кристалл	ν_{\min}	ν_{\max}	$\langle \nu \rangle$	ν при $n_1 = 1$		ν при $n_2 = 1$		ν при $n_3 = 1$	
				min	max	min	max	min	max
$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	0.11	0.48	0.28	0.23	0.33	0.11	0.36	0.16	0.31
Aegirite-augite	-0.01	0.64	0.29	0.15	0.42	-0.01	0.53	0.26	0.29
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0.01	0.67	0.29	0.22	0.26	0.01	0.49	0.06	0.46
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.16	0.67	0.33	0.23	0.5	0.21	0.32	0.23	0.62
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0.05	0.57	0.29	0.21	0.27	0.11	0.51	0.09	0.31
Anthracene-tetra-cyanobenzene	-1.02	1.86	0.39	0.36	0.61	-0.26	0.38	-0.16	0.41
Augite	-0.10	0.53	0.23	0.26	0.33	-0.10	0.41	0.04	0.36
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$	-0.04	0.61	0.31	0.21	0.51	0.17	0.44	0.20	0.39
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.03	0.80	0.34	0.09	0.49	0.04	0.80	0.25	0.27
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	-0.04	0.80	0.34	0.08	0.62	-0.03	0.59	0.30	0.31
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	-0.25	1.07	0.33	-0.07	0.65	0.31	0.53	-0.16	0.91
	-1.30	1.65	-0.05	-0.39	0.39	-1.30	0.41	0.45	1.64
BiVO_4	-0.03	0.68	0.25	-0.01	0.42	-0.03	0.36	0.37	0.62
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02	0.69	0.35	0.09	0.63	0.13	0.60	0.09	0.36
	-0.12	0.70	0.35	0.14	0.56	0.17	0.67	0.07	0.48
$\text{CsD}(\text{SeO}_3)$	-0.30	1.03	0.39	-0.14	0.82	-0.02	1.02	-0.18	0.90
CsH_2PO_4	-1.91	2.70	0.42	0.12	0.64	-1.49	2.27	-0.18	1.52
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.17	0.66	0.33	0.23	0.51	0.22	0.32	0.23	0.62
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.04	0.67	0.36	0.33	0.44	0.08	0.62	0.14	0.43
SiO_2	-0.11	0.73	0.29	0.31	0.35	-0.11	0.69	-0.06	0.63
$\text{Cu}(\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0	0.89	0.35	0.18	0.66	0.17	0.83	0.13	0.23
Diallage	0.06	0.41	0.21	0.12	0.34	0.06	0.36	0.13	0.18
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$	-0.10	0.61	0.30	0.32	0.35	0.27	0.33	0.31	0.35
	-0.55	0.58	0.01	0.27	0.33	-0.46	0.25	-0.50	0.33
p-Dichlorobenzophenone	0.04	0.65	0.33	0.10	0.31	0.05	0.65	0.14	0.37
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	0.09	0.50	0.27	0.29	0.39	0.09	0.37	0.12	0.35
	0.10	0.49	0.25	0.25	0.37	0.15	0.30	0.20	0.25
Durene	-0.12	0.88	0.34	-0.01	0.81	0.05	0.88	-0.02	0.36
Epito de	0.06	0.55	0.26	0.16	0.24	0.12	0.30	0.12	0.15
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$	0	1.25	0.35	0.09	0.99	0	0.58	0.18	0.33
Feldspars	Labradorite	-0.08	0.68	0.31	0.28	0.36	-0.08	0.68	-0.06
	Microcline	-0.14	0.78	0.29	0.21	0.26	-0.14	0.78	-0.04
	Oligoclase	-0.17	0.76	0.30	0.10	0.38	-0.17	0.53	0.08
Feldspars, Plagioclase	9 (Albite)	-0.40	0.71	0.26	0.18	0.27	-0.40	0.64	-0.07
	24 (Oligoclase)	0.09	0.63	0.29	0.21	0.24	0.12	0.42	0.10

Таблица 2 (продолжение)

Экстремальные и средние значения коэффициентов Пуассона для моноклинных кристаллов

Кристалл		v_{\min}	v_{\max}	$\langle v \rangle$	v при $n_1 = 1$		v при $n_2 = 1$		v при $n_3 = 1$	
					min	max	min	max	min	max
Feldspars, Plagioclase	29 (Oligoclase)	0.07	0.61	0.29	0.22	0.24	0.10	0.45	0.08	0.40
	53 (Labradorite)	0.07	0.61	0.30	0.24	0.26	0.08	0.49	0.08	0.38
	56 (Labradorite)	0.09	0.61	0.30	0.23	0.25	0.11	0.49	0.09	0.35
Feldspars, Soda-potash	2 (Microcline)	-0.07	0.82	0.29	0.18	0.21	-0.07	0.65	-0.03	0.54
	42 (Amazonite)	-0.06	0.74	0.29	0.18	0.26	-0.06	0.61	-0.03	0.56
	43 (Orthoclase)	-0.04	0.73	0.30	0.19	0.27	-0.04	0.61	-0.02	0.52
	60 (Anorthoclase)	-0.12	0.87	0.33	0.17	0.32	0.08	0.61	0.07	0.63
	61 (Microcline)	0	0.74	0.30	0.18	0.25	0.06	0.60	0.04	0.51
	209 (Microcline)	-0.07	0.83	0.32	0.24	0.27	-0.07	0.83	-0.02	0.55
	215 (Orthoclase)	-0.13	0.78	0.27	0.14	0.17	-0.11	0.55	-0.02	0.43
$\beta\text{-F}_6\text{H}_4\text{F}_6$	-0.86	1.23	0.35	-0.13	1.01	-0.34	0.84	0.23	0.68	
$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	0.11	0.47	0.28	0.22	0.28	0.20	0.28	0.23	0.38	
Hornblende	0.01	0.49	0.29	0.21	0.26	0.01	0.49	0.27	0.43	
	0.09	0.49	0.28	0.22	0.26	0.14	0.41	0.17	0.36	
$(\text{Ba},\text{K})\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	-0.03	0.74	0.31	0.21	0.29	-0.03	0.66	-0.02	0.63	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.17	0.65	0.33	0.23	0.51	0.22	0.31	0.23	0.62	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.17	0.55	0.36	0.28	0.43	0.24	0.48	0.28	0.33	
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	0.13	0.44	0.26	0.16	0.35	0.18	0.32	0.17	0.24	
LaNbO_4	-3.01	3.95	0.46	-0.25	1.42	-3.01	3.95	0.21	0.65	
$\text{LiC}_4\text{H}_5\text{:C}_4\text{H}_5\text{O}_5$	-0.56	0.91	0.31	0.29	0.39	-0.13	0.76	0.26	0.52	
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0.09	0.62	0.24	0.10	0.33	-0.01	0.62	0.12	0.30	
	-0.03	0.47	0.25	0.24	0.33	0.04	0.41	0.20	0.33	
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.18	0.88	0.33	0.20	0.71	0.04	0.43	0.24	0.44	
$\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$	-0.35	0.62	0.19	-0.10	0.39	-0.31	0.40	-0.10	0.62	
KHCO_3	-0.42	1.29	0.37	0.10	0.60	0.25	0.29	0.12	0.64	
KHC_2O_4	0	1.00	0.35	0.05	0.33	0.07	1.00	0.25	0.37	
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0.01	0.95	0.34	0.07	0.62	0.02	0.69	0.10	0.82	
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.09	0.70	0.31	0.48	0.62	0.09	0.43	0.15	0.37	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-1.12	1.26	0.37	0.05	0.78	-0.31	0.92	0.05	1.13	
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	0.09	0.51	0.26	0.12	0.34	0.11	0.34	0.16	0.28	
Stilbene	-0.22	0.78	0.33	0.35	0.51	0.30	0.43	0.24	0.47	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	-0.21	0.89	0.32	0.28	0.69	-0.04	0.35	0.39	0.47	
$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$	-0.01	0.94	0.33	0.09	0.89	0.11	0.94	0.20	0.32	
$\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{HPO}_4$	-0.06	0.59	0.31	0.06	0.58	0.27	0.53	0.07	0.42	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	Hydrogenated	-0.15	0.92	-0.33	0	0.57	0.22	0.56	0	0.79
	Deuterated	-0.12	0.91	0.34	0.02	0.56	0.21	0.56	0.05	0.75
SnF_2	-0.20	0.82	0.23	0.04	0.51	0.15	0.41	0.02	0.66	
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	-0.26	0.60	0.23	0.00	0.35	0.21	0.59	0.01	0.32	
ZrO_2	-0.63	0.58	0.05	0.03	0.37	-0.63	0.50	-0.32	0.02	
	-0.10	0.81	0.27	0.03	0.37	0.05	0.81	0.02	0.33	

$$\nu = -\frac{s_{13} \cos^2 \psi' + s_{23} \sin^2 \psi' + s_{36} \sin \psi' \cos \psi'}{s_{33}}. \quad (4)$$

Экстремумы достигаются при

$$\psi' = \arctg \left(\frac{1 \pm \sqrt{1 + \rho_3^2}}{\rho_3} \right), \quad \rho_3 = \frac{s_{36}}{s_{23} - s_{13}}.$$

В частных случаях кристаллов моноклинной, тетрагональной, ромбоэдрической, орторомбической, гексагональной и кубической систем $s_{36}=0$. Экстремумы для кристаллов этих систем достигаются при $\psi'=0, \pi/2$. Кристаллы тетрагональной и гексагональной систем имеют $s_{13}=s_{23}$, и коэффициент Пуассона для них равен $-s_{13}/s_{33}$.

Для кубических кристаллов $s_{11}=s_{22}=s_{33}$ и $s_{12}=s_{13}=s_{23}$, и при всех рассмотренных частных ориентациях $\nu=-s_{12}/s_{11}$.

3. Глобальные экстремумы коэффициента Пуассона и средние по всем направлениям значения этого коэффициента

Среднее значение коэффициента Пуассона определялось при помощи следующей формулы

$$\langle \nu \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta \cdot \nu(\varphi, \theta, \psi) d\theta. \quad (5)$$

Глобальные экстремальные значения определялись при помощи программного пакета Maple и метода уровней.

Численные значения коэффициента Пуассона для кристаллов, относящихся к триклиновой и моноклиновой системам, были получены при помощи экспериментальных данных из справочника [4]. В справочнике может приводиться несколько наборов упругих констант. В этой работе номер набора, если их больше одного, будет указываться в круглых скобках, находящихся после наименования кристалла.

Найдено, что среди кристаллов, принадлежащих к триклиновой системе, лишь один имеет отрицательный коэффициент Пуассона очень незначительной величины (-0.01) (таб.1). У одного кристалла $\text{NaHCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ глобальный максимум совпадает с максимумом при частной ориентации. Ещё в одном случае ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (второй набор)) глобальный максимум почти не отличается от максимума при частной ориентации.

В таб.2 представлены кристаллы моноклиновой системы. Среди всех рассмотренных кристаллов ауксетические свойства проявляют около 60%. У десяти из них величина минимального коэффициента Пуассона менее -0.5. Найдено пять кристаллов, у которых как минимальный, так и максимальный коэффициент Пуассона по модулю превосходит единицу: Anthracene-tetracy-anobenzene, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (второй набор), CsH_2PO_4 , LaNbO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. У двух моноклиновых кристаллов средний коэффициент Пуассона имеет отрицательную величину ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (второй набор) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ hydrogenated).

У некоторых кристаллов один или оба глобальных экстремума могут совпадать или быть очень близки (различие не более одной сотой) к экстремумам при частной ориентации. Так, только минимумы совпадают у двадцати четырех кристаллов, а только максимумы у одиннадцати. Оба глобальных экстремума совпадают (или близки) с экстремумами при определенной частной ориентации у шести кристаллов. Случай полного совпадения и близких значений (при различии в одну сотую) отмечены в таб.1,2 жирным шрифтом.

Около 75% рассмотренных кристаллов триклиновой и моноклиновой систем имеют средний коэффициент Пуассона, находящийся в интервале от 0.25 до 0.35.

В [3] для некоторой выборки кристаллов приведены значения минимумов коэффициента Пуассона при некоторых частных ориентациях. Данные для выборки из [3] при ориентации $\mathbf{n}^T=(0,1,0)$ совпадают с данными, которые представлены в этой статье для такой же частной ориентации, за исключением кристалла $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$ (Potassium cobalt cyanide): $v_{\min}=-3.0$ в работе [3], и

$v_{\min}=-0.31$ в этой статье.

По данным из [3] ауксетическое поведение демонстрируют 25% моноклиновых кристаллов для частных ориентаций. Это существенно меньше 60%, характерных для глобальных экстремумов, изученных в этой статье для большего количества кристаллов.

Заключение

Рассмотрены кристаллы триклиновой и моноклиновой систем. Аналитически найдены экстремумы в случаях, когда вектор \mathbf{n} параллелен кристаллографическим осям. На основании экспериментальных данных из справочника [4], с использованием численного анализа, для различных кристаллов получены глобальные максимумы и минимумы коэффициента Пуассона, а так же его среднее значение по всем направлениям. Обнаружены материалы, проявляющие ауксетические свойства, и те, у которых глобальные экстремумы совпадают с экстремумами при частной ориентации. Установлено, что лишь один кристалл триклиновой системы имеет отрицательный коэффициент Пуассона незначительной величины. Около 60% моноклиновых кристаллов проявляют ауксетические свойства.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №24 и гранта РФФИ 14-01-32145 мол_а.

Литература

1. R.V. Goldstein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko. Classification of cubic auxetics. PSS (b). **250** (10), 2038 (2013).
2. R.V. Goldstein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko. Average Poisson's ratio for crystals. Hexagonal auxetics. Letters on Materials. **3**, 7 (2013).
3. M. Rovati. Direction of auxeticity for monoclinic crystals. Scripta Materialia. **51** (11), 1087 (2004).
4. Landolt-Börnstein. Group III Condensed Matter. Berlin, Springer. 29a, 210 (1992).
5. Yu.I. Sirotin, M.P. Shaskolskaya. Fundamentals of crystal physics. Chicago:Imported Publications. (1983) 654 p. [Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. М.:Мир. (1982) 680 с.]
6. J. Nye. Physical properties of crystals. Oxford:Clarendon Press. (1957) 333 p. [Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Москва, Мир (1967) 385 с.]