

05

Максимальный параметр Грюнайзена при полиморфных превращениях в кристаллах

© В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева, Э.Г. Соболева

Юргинский технологический институт Томского политехнического университета
E-mail: bvnilat@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2008 г.

На примерах полиморфных превращений в кристаллах цианидов натрия (NaCN), рубидия (RbCN) и хлорида меди (CuCl) показано, что параметр Грюнайзена при структурных перестройках может достигать предельного значения $\gamma_{\max} \simeq 4.5$.

PACS: 63.20.Ry

Известно (например, [1,2]), что средние значения параметра Грюнайзена γ (меры ангармонизма межатомных взаимодействий) большинства поликристаллов находятся в интервале 0.85–3.53. Однако предельной величиной параметра Грюнайзена может быть $\gamma_{\max} \simeq 4.5$ при равенстве нулю скорости распространения поперечной упругой волны v_t в кристалле по формуле, определяющей γ через скорости звука [1]:

$$\gamma = \frac{9}{2} \left(\frac{v_L^2 - 4v_t^2/3}{v_L^2 + 2v_t^2} \right), \quad (1)$$

где v_L — скорость распространения продольной волны в пространственно неограниченной упругой среде.

По имеющимся в литературе сведениям [3], термодинамический параметр Грюнайзена в окрестности точки полиморфного превращения (температуры T_c , давления p_c) может проходить как через максимум, так и через минимум. Целью настоящей работы является демонстрация того факта, что при полиморфном превращении в отдельных кристаллах параметр Грюнайзена в некотором особом (симметричном) направлении может достигать предельного значения $\gamma_{\max} = 4.5$.

Выполненные нами ранее прецизионные измерения v_L и v_t в поликристалле азиды натрия (NaN_3) при тригонально-моноклинной структурной перестройке ($R\bar{3}m \rightarrow C2/m$, $T_c = 292.7 \text{ K}$) [3] позволили установить вид $\gamma(T)$ в данном соединении: в точке превращения параметр Грюнайзена проходит через максимум. При этом наиболее сильное размягчение испытывает модуль сдвига. Трудности с выращиванием монокристаллов азиды натрия не позволили до настоящего времени детально изучить поведение всех компонент тензора упругости c_{ij} NaN_3 вблизи T_c акустическими методами. Тем не менее методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния света в работах [4,5] установлено, что упругая постоянная c_{44} монокристалла NaN_3 в точке T_c стремится к нулю, а ее производная по температуре dc_{44}/dT положительна в частично разупорядоченной фазе NaN_3 I.

Аналогичные рассмотренным выше термоупругим аномалиям в NaN_3 наблюдаются эффекты в другой группе кристаллов с линейным анионом — цианидах щелочных металлов [6]. Здесь также при сегнетоупругих переходах $c_{44} \rightarrow 0$, а скорости звука в разупорядоченных фазах растут с повышением температуры. В отличие от азиды натрия, в щелочных цианидах высокотемпературные формы кристаллов кубические, это обстоятельство значительно облегчает решение поставленной в настоящей работе задачи, ибо в кубических кристаллах существуют только три направления — $[100]$, $[110]$ и $[111]$, в которых могут распространяться чисто продольные и чисто поперечные волны [7]:

$$\begin{aligned} \rho v_{L[100]}^2 &= c_{11}, \quad 2\rho v_{L[110]}^2 = c_{11} + c_{12} + 2c_{44}, \quad 3\rho v_{L[111]}^2 = c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}, \\ \rho v_{t[100]}^2 &= c_{44}, \quad 3\rho v_{L[111]}^2 = c_{11} - 2c_{12} + c_{44}, \\ \rho v_{t[110]}^2 &= c_{44} \text{ (волна поляризована в направлении } [00\bar{1}] \text{)}, \\ 2\rho v_{t[110]}^2 &= c_{11} - c_{12} \text{ (волна поляризована в направлении } [1\bar{1}0] \text{)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где ρ — плотность вещества.

Упругие свойства кубических фаз монокристаллов NaCN , KCN , RbCN и CsCN известны. В данной работе используются c_{ij} цианида натрия [8,9] и цианида рубидия [10]. Выбор этих объектов обусловлен тем, что, во-первых, полиморфизм цианида натрия наиболее полно исследован среди щелочных цианидов и, во-вторых, NaCN I и RbCN I при стандартных условиях обладают существенно отличными показателями

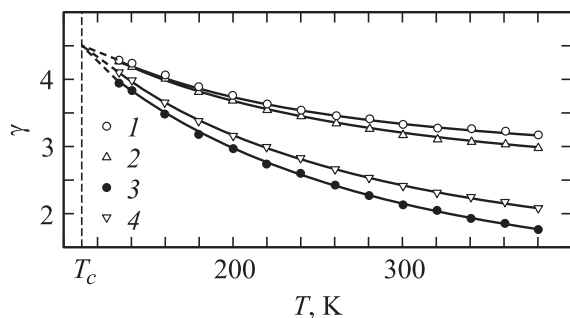


Рис. 1. Температурные изменения ориентационного ангармонизма в кристалле RbCN I: 1 — $\gamma_{[100]}$, 2 — $\gamma_{[110]}$, 3 — $\gamma_{2[110]}$, 4 — $\gamma_{[111]}$.

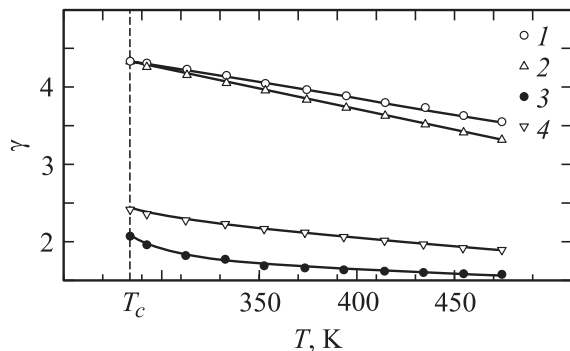


Рис. 2. Температурные изменения ориентационного ангармонизма в кристалле NaCN I: 1 — $\gamma_{[100]}$, 2 — $\gamma_{[110]}$, 3 — $\gamma_{2[110]}$, 4 — $\gamma_{[111]}$.

упругой анизотропии. Третий объект — CuCl — обладает в противоположность цианидам фактором упругой анизотропии больше единицы ($A > 1$), что, по нашим предварительным оценкам, приводит к смене качественной картины ориентационного ангармонизма в кубических кристаллах. Было установлено [11], что в CuCl сдвиговые постоянные c_{44} и $c_s = 1/2(c_{11} - c_{12})$ уменьшаются с повышением давления.

На рис. 1 и 2 приведены температурные изменения ориентационного ангармонизма в кристаллах RbCN I и NaCN I. Возрастающие функции

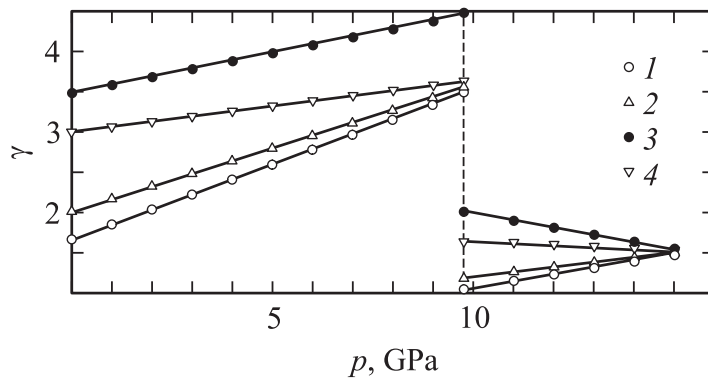


Рис. 3. Зависимость от давления ориентационного ангармонизма при полиморфном превращении в кристалле CuCl: 1 — $\gamma_{[100]}$, 2 — $\gamma_{[110]}$, 3 — $\gamma_{[210]}$, 4 — $\gamma_{[111]}$.

для ориентационных параметров Грюнайзена по мере приближения к точкам превращения I \rightarrow II в этих цианидах связаны с нелинейным возрастанием скоростей распространения как продольных v_L , так и поперечных v_T волн в любом из особых направлений в значительном интервале температур. Высокотемпературные разупорядоченные кубические фазы RbCN I и NaCN I идентичны (тип NaCl, $Fm\bar{3}m$), однако энтропия превращения II \rightarrow I при $T_c = 110.3$ К в цианиде рубидия в два раза меньше, чем в цианиде натрия при $T_c = 283.7$ К [12]. Как видно из рис. 1 и 2, при определенной схожести температурных и ориентационных зависимостей параметров Грюнайзена NaCN I и RbCN I в точках их структурных превращений T_c наблюдается различие. При полиморфном превращении в цианиде рубидия все ориентационные параметры Грюнайзена достигают предельной величины 4.5. В цианиде натрия в точке превращения только $\gamma_{[100]}$ и $\gamma_{[110]}$ принимают близкие к предельному значения (соответственно 4.4 и 4.3).

Барические зависимости ориентационных параметров Грюнайзена при структурном переходе в кристалле CuCl показаны на рис. 3. Здесь с ростом давления все γ линейно увеличиваются, но с разной скоростью. В точке перехода ($p_c = 9.75$ GPa при комнатной температуре) параметры Грюнайзена скачком уменьшаются, при этом предельной величины 4.5 достигает только один $\gamma_{[210]}$.

Итак, мы рассмотрели примеры достижения величины 4.5 для параметров Грюнайзена при полиморфных превращениях в кристаллах как при изменении температуры, так и давления. Заманчивым было бы поставить знак равенства между максимальным ангармонизмом хотя бы в отдельном направлении в кристалле и необходимостью перехода в иную структуру решетки. В наших случаях именно так и происходит. Однако, скорее всего, данное обстоятельство может быть критерием только тесной связи максимального ангармонизма и полиморфизма в кристаллах.

Список литературы

- [1] Беломестных В.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 3. С. 14–19.
- [2] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 8. С. 140–142.
- [3] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Акустические и теплофизические исследования ионных переориентаций. Томск: Издательство Томского университета, 2006. 162 с.
- [4] Raich J.C., Hüller A. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 8. P. 3669–3679.
- [5] Kushida T., Terhune R.W. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 8. P. 5791–5800.
- [6] Sahu D., Mahanti S.D. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1982. V. 26. № 6. P. 2981–3000.
- [7] Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела / Пер. с англ. под ред. И.Г. Михайлова, В.В. Леманова. М.: Мир, 1972. 307 с.
- [8] Haussühl S., Eckstein J., Recker K. et al. // Acta Cryst. 1977. V. A33. N 5. P. 847–849.
- [9] Satija R.K., Wang C.H. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 5. P. 2221–2222.
- [10] Haussühl S. // Solid State Commun. 1979. V. 32. N 2. P. 181–183.
- [11] Hanson R.C., Helliwell K., Schwab C. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 6. P. 2649–2654.
- [12] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Под редакцией Г.Н. Жижины. Ч. 1. М.: Мир, 1982. 434 с.