

РЕШЕТОЧНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ
ОДНОВАЛЕНТНОЙ РТУТИ

Б. С. Задохин, Ю. Ф. Марков

При комнатной температуре галогениды одновалентной ртути Hg_2X_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{ClBr}$)¹ имеют кристаллическую структуру,¹ состоящую из параллельных цепочек линейных молекул $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$, которые образуют объемно-центрированную тетрагональную решетку симметрии D_{4h}^{17} с одной молекулой в примитивной ячейке [1]. Цепочечное строение кристаллов Hg_2X_2 приводит к чрезвычайно сильной упругой анизотропии [2]. Простота химического строения, а также наличие большого числа экспериментальных данных по физическим свойствам [1] делают эти кристаллы удобными модельными объектами для проверки соответствия ряда расчетных и экспериментальных термодинамических величин, в частности теплоемкости.

В настоящей статье проведен расчет решеточной (фононной) теплоемкости C_p «чистых» кристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , а также смешанного кристалла $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_2$, для которых нами были получены методом адиабатической калориметрии экспериментальные значения теплоемкости C_p в широком температурном интервале 50—300 К [3-5].

Для определения решеточной теплоемкости кристаллов необходимо знать функцию распределения частот $g(\omega)$, что является трудоемкой и часто неразрешимой задачей. Нами был использован один из наиболее простых приближенных методов построения $g(\omega)$ в виде суперпозиции дебаевского и эйнштейновского членов [6]. При этом теплоемкость C_p кристаллов запишется в виде

$$C_p = C_D + C_\Theta + d, \quad (1)$$

где C_D — вклад в теплоемкость акустических колебаний решетки в приближении Дебая; C_Θ — вклад в теплоемкость оптических колебаний решетки в приближении Эйнштейна; d — термоупругая поправка.

Необходимые экспериментальные параметры кристаллов Hg_2X_2 , которые были использованы в расчетах, приведены в табл. 1. Следует отметить, что в табл. 1 приведены экспериментально измеренные адиабатические модули упругости C_{ik}^s , а в расчетах необходимо использовать изотермические модули упругости C_{ik}^T . Различие между ними, по нашим оценкам, не превышает 0.1 %. Поэтому в дальнейшем использовались экспериментальные значения адиабатических модулей упругости.

Теплоемкость Дебая C_D при различных температурах определялась с помощью термодинамической функции Дебая. Температура Дебая Θ_D , полученная методом Хаустона [14] для тетрагональной решетки, оказалась равной 88 К (для Hg_2Cl_2), 82 К ($\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_2$), 75 К (Hg_2Br_2). При определении Θ_D по методу Хаустона использовались плотность и модули упругости, приведенные в табл. 1.

Для определения C_Θ необходимо знать колебательный спектр кристаллов Hg_2X_2 . Согласно [15], колебательный спектр кристаллов при комнатной температуре состоит из трех акустических и девяти оптических колебаний. Это четыре четных колебания: два дважды вырожденных ν_1, ν_2 симметрии E_g и два колебания ν_3, ν_4 симметрии A_{1g} , а также два нечетных колебания: одно из них дважды вырожденное ν_5 симметрии E_u , другое ν_6 симметрии A_{2u} . В табл. 1 приведены значения колебательных частот кристаллов Hg_2X_2 , полученные методами комбинационного рассеяния ($\nu_1-\nu_4$) и ИК-спектроскопии (ν_5, ν_6). В смешанном кристалле $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_2$ в области фундаментальных колебаний $\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_6$

¹ Здесь $\text{Hg}_2(\text{ClBr})_2$ обозначает смешанные кристаллы $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$.

Таблица 1

Некоторые физические параметры кристаллов Hg_2X_2 ($T=293\text{ K}$)

	Hg_2Cl_2	$\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_2$	Hg_2Br_2
ρ , гр/см ³	7.18 [1]	7.26 [1]	7.31 [1]
$C_{11} \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	48.92 [2]	48 [1]	46.16 [2]
$C_{12} \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	47.42 [2]	46 [1]	45.00 [2]
$C_{13} \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	45.63 [2]	47 [1]	48.18 [2]
$C_{33} \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	80.37 [2]	84 [1]	88.85 [2]
$C_{44} \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	8.456 [2]	8.4 [1]	7.446 [2]
$C_{66} \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	42.25 [2]	42 [1]	44.19 [2]
$\alpha_1 \cdot 10^6$, К ⁻¹	46.5 [7]	47 [8]	44.4 [9]
$\alpha_3 \cdot 10^6$, К ⁻¹	0.7 [7]	4.8 [8]	3.4 [9]
ν_1 , см ⁻¹	40 [10]	38.5 [11]	35.6 [10]
ν_2 , см ⁻¹	137 [10]	134, 148, 93; 149 (ср.) [11]	91 [10]
ν_3 , см ⁻¹	467 [10]	464, 446, 435; 450 (ср.) [11]	435 [10]
ν_4 , см ⁻¹	275 [10]	271, 228; 254 (ср.) [11]	221 [10]
$\nu_5 = \begin{cases} \nu_5^T, \text{ см}^{-1} \\ \nu_5^L, \text{ см}^{-1} \end{cases}$	$\left. \begin{matrix} 67 \\ 135 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} 102 \\ 127 \end{matrix}$ [12, 13]	$\left. \begin{matrix} 59 \\ 127 \end{matrix} \right\} 95$ [11]	$\left. \begin{matrix} 47 \\ 94 \end{matrix} \right\} 71$ [12, 13]
$\nu_6 = \begin{cases} \nu_6^T, \text{ см}^{-1} \\ \nu_6^L, \text{ см}^{-1} \end{cases}$	$\left. \begin{matrix} 254 \\ 299 \end{matrix} \right\} 261$ [12, 13]	$\left. \begin{matrix} 199 \\ 210 \\ 201 \\ 245 \\ 286 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} 179 \\ 185 \\ 201 \\ 480 \\ 485 \end{matrix}$ [11] (ср.)	$\left. \begin{matrix} 168 \\ 196 \end{matrix} \right\} 172$ [12, 13]

(табл. 1) вместо одной моды наблюдаются группы линий, обусловленные многомодовостью этих колебаний [11]. В рамках модели Эйнштейна каждой моде соответствует одна частота, поэтому при расчете C_{Σ} смешанного кристалла $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_2$ нами были взяты средние значения частот $\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_6$ (табл. 1). Следует отметить, что такая процедура физически оправдана, так как, согласно [11], распределение Cl и Br по галогенным подрешеткам в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{ClBr})_2$ считается полностью хаотическим.

В случае ИК-активных колебаний (ν_5, ν_6) экспериментально наблюдаются две частоты ν_T и ν_L ($TO-LO$ расщепление). В этом случае частота колебательной моды зависит от направления волнового вектора \mathbf{K} и собственного вектора смещения колебания \mathbf{S} . Для колебания типа A_{2u} собственный вектор смещения \mathbf{S} соответствует противоположному сдвигу атомов X и Hg вдоль тетрагональной оси \mathbf{Z} ($\mathbf{S} \parallel \mathbf{Z}$) [15], и частота этого колебания зависит от направления по следующему закону:

$$\nu_{A_{2u}}^2(\mathbf{K}) = \nu_T'^2 + \Delta\nu'^2 \cos^2 \Theta, \quad (2)$$

где $\Delta\nu'^2 = \nu_L'^2 - \nu_T'^2$; Θ — угол между осью \mathbf{Z} и направлением волнового вектора \mathbf{K} ; ν_T — частота поперечного колебания ($\mathbf{S} \perp \mathbf{K}$); ν_L — частота продольного колебания ($\mathbf{S} \parallel \mathbf{K}$). Для колебания типа E_u собственный вектор смещения \mathbf{S} соответствует противоположному сдвигу атомов X и Hg в базисной плоскости ($\mathbf{S} \perp \mathbf{Z}$) [15]. Частота этого колебания определяется формулой

$$\nu_{E_u}^2(\mathbf{K}) = \nu_T''^2 + \Delta\nu''^2 \sin^2 \Theta \sin^2 \varphi. \quad (3)$$

Здесь φ — угол между осью x и направлением волнового вектора \mathbf{K} в базисной плоскости. Проведя интегрирование по зоне Бриллюэна тетрагональной решетки для кристаллов Hg_2X_2 , мы получили следующие формулы для определения частот колебательных мод A_{2u} и E_u :

$$\nu_{A_{2u}}^2 = \nu_T'^2 + 0.14\Delta\nu'^2, \quad (4)$$

$$\nu_{E_u}^2 = \nu_T''^2 + 0.43\Delta\nu''^2. \quad (5)$$

Значения частот ν_5, ν_6 , полученные по формулам (4), (5), приведены в табл. 1.

Теплоемкость Эйнштейна определялась по формуле [6]

$$C_{\Sigma} = \sum_{i=1}^9 \left[\frac{h\nu_i/kT}{\exp(h\nu_i/kT) - 1} \right]^2 \exp(h\nu_i/kT), \quad (6)$$

где ν_i — фундаментальные оптические частоты, приведенные в табл. 1.

Величина термоупругой поправки d для тетрагональной решетки определяется выражением [16]

$$d = [(2C_{11}^T + C_{12}^T)\alpha_1^2 + 2C_{13}^T\alpha_1\alpha_3 + C_{33}^T\alpha_3^2]T, \quad (7)$$

где $\alpha_1 = \alpha_{xx}$, $\alpha_3 = \alpha_{zz}$ — температурные коэффициенты линейного расширения соответственно в базисной плоскости и вдоль тетрагональной оси.

При $T=293$ К вклады в общую теплоемкость C_p , рассчитанные по формулам (6), (7), составляют $\approx 25\%$ для C_d , $\approx 73\%$ для C_{Σ} и $\approx 2\%$ для d . При низких температурах ($T=56$ К) соответствующие вклады будут равны $\approx 33\%$ для C_d , $\approx 66\%$ для C_{Σ} и $\approx 1\%$ для d .

При расчете решеточной теплоемкости были сделаны следующие допущения: дисперсия фундаментальных оптических частот по зоне Бриллюэна отсутствует (очень мала), что подтверждается рядом экспериментальных данных [15]; спектральное распределение частот не зависит от температуры.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения теплоемкости C_p кристаллов Hg_2X_2

Т, К	$C_p^{расч}$, Дж/моль · К	$C_p^{эксп}$, Дж/моль · К	$\frac{C_p^{эксп} - C_p^{расч}}{C_p^{эксп}} \cdot 100, \%$
Hg_2Cl_2 [3]			
101.09	77.54	77.67	0.17
109.07	79.87	79.94	0.09
121.31	82.89	82.97	0.10
131.03	84.91	85.00	0.10
140.10	86.54	86.67	0.15
150.49	88.15	88.35	0.23
191.85*	92.73	92.87	0.16
198.11	93.24	93.27	0.03
208.35	94.02	94.01	0.01
218.21	94.68	94.27	0.04
227.99	95.28	95.33	0.05
238.14	95.85	95.97	0.13
249.69	96.43	96.62	0.20
261.15	96.95	97.22	0.28
269.18	97.29	97.76	0.48
$Hg_2(Cl_{0.6}Br_{0.4})_2$ [4]			
84.68	73.4	76.1	3.7
89.98	75.4	78.1	3.6
98.13	79.0	80.7	2.0
110.48	83.9	84.0	0.2
121.68	87.3	86.4	1.0
149.27*	93.0	90.8	2.4
158.85	94.7	91.9	3.0
166.55	95.5	92.7	3.0
178.96	96.6	93.8	2.9
190.85	97.8	94.7	3.2
199.11	99.1	95.3	3.9
210.58	99.6	96.0	3.7
218.11	100.3	96.4	3.9
230.01	101.1	96.9	4.1
238.00	101.8	97.3	4.4
249.70	102.2	97.8	4.4
261.33	102.8	98.2	4.5
269.03	103.4	98.5	4.7
274.41	103.8	98.7	4.9
294.37	104.1	99.2	4.6
Hg_2Br_2 [5]			
55.81	58.57	69.06	0.7
61.24	71.87	72.35	0.7
71.67	77.08	73.44	0.5
82.71	81.34	81.82	0.6
89.63	83.51	83.99	0.6
101.12	86.46	87.09	0.7
149.66*	93.63	94.29	0.7
161.11	94.62	95.30	0.7
170.49	95.32	96.01	0.7
179.93	95.93	96.69	0.8
190.89	96.56	97.44	0.9
199.71	97.00	98.01	1.0
211.31	97.52	98.32	0.8
217.64	97.78	98.76	1.0
229.06	98.21	99.15	1.0
241.53	98.62	99.60	1.0
249.92	98.88	99.91	1.0
261.07	99.19	100.15	1.0
268.93	99.40	100.32	0.9
280.63	99.68	100.57	0.9

* Здесь исключена область температур, где наблюдается аномальный рост теплоемкости, связанный с фазовым переходом.

Расчетные значения теплоемкости C_p кристаллов Hg_2X_2 , полученные по формуле (1), приведены в табл. 2; там же указаны экспериментальные значения теплоемкости $C_p^{эксп}$ [3-5]. В четвертом столбце табл. 2 показано отклонение расчетных значений теплоемкости от экспериментально измеренных, которое не превышает 0.4 % для Hg_2Cl_2 , 5 % для $Hg_2(Cl_{0.6}Br_{0.4})_2$ и 1 % для Hg_2Br_2 . Такое хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями теплоемкости может свидетельствовать о правильности выбранной модели расчета.

Авторы благодарят А. А. Каплянского, М. Ф. Лимонова, Б. А. Струкова за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Proc. of the second Intern. Symposium on Univalent Mercury Halider, Trutnov, 1989.
- [2] Barta Č., Silvestrova I. M., Pisarevskij Ju. V., Moiseeva N. A., Beljaev L. M. // *Kristall und Technik*. 1977. V. 12. N 9. P. 987—996.
- [3] Барта Ч., Жигалов В. П., Задохин Б. С., Коврянов А. Н., Марков Ю. Ф., Чашкин Ю. Р. // *ФТТ*. 1976. Т. 18. № 10. С. 3116—3117.
- [4] Барта Ч., Задохин Б. С., Марков Ю. Ф., Тихонов В. В. // *ФТТ*. 1977. Т. 19. № 7. С. 2206—2207.
- [5] Барта Ч., Жигалов В. П., Задохин Б. С., Марков Ю. Ф. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 7. С. 2159—2162.
- [6] Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М., 1963. 312 с.
- [7] Барта Ч., Задохин Б. С., Каплянский А. А., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф., Морозова О. В., Савченко Б. А. // *ФТТ*. 1978. Т. 20. № 12. С. 3664—3670.
- [8] Барта Ч., Задохин Б. С., Марков Ю. Ф., Морозова О. В. // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 5. С. 1515—1518.
- [9] Барта Ч., Задохин Б. С., Каплянский А. А., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф., Морозова О. В., Савченко Б. А. // *Кристаллография*. 1979. Т. 24. № 11. С. 2835—2837.
- [10] Барта Ч., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф. // *ФТТ*. 1973. Т. 15. № 11. С. 2835—2837.
- [11] Dobrzanski G. F., Kaplyanski A. A., Limonov M. F., Markov Y. F. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 48. N 1. P. 69—80.
- [12] Petrelt J., Mayerova I., Barta C., Kislovskii L. D. // *Czech. J. Phys. B*. 1973. V. 23. P. 845—854.
- [13] Барта Ч., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф. // *ФТТ*. 1978. Т. 20. № 12. С. 3724—3727.
- [14] Betts D. D., Bhatia A. V., Wyman M. // *Phys. Rev.* 1956. V. 104. N 1. P. 37—43.
- [15] Задохин Б. С., Каплянский А. А., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 1. С. 187—195.
- [16] Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., 1967. 385 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
4 декабря 1990 г.

ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ЗАРОЖДЕНИЯ α -МАРТЕНСИТА И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ $\gamma \rightarrow \alpha$ ПРЕВРАЩЕНИИ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

В. П. Верещагин, М. П. Кащенко

Одна из характерных черт гетерофазных состояний, возникающих в результате кооперативных структурных переходов первого рода в твердых телах — существование вполне определенных закономерностей во взаимном расположении решеток фаз, которые представляются обычно