

## Максимальный параметр Грюнайзена при полиморфных превращениях в кристаллах

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

Юргинский технологический институт Томского политехнического университета,  
652050 Юрга, Кемеровская область, Россия  
e-mail: bvnilat@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 29 мая 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  $\gamma$  (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  $v_L$  в кристалле по формуле, определяющей  $\gamma$  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 полимерфного 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  $\gamma_{\max} \simeq 4.5$ .

Выполненные нами ранее прецизионные измерения  $v_L$  и  $v_t$  в поликристалле азиды натрия ( $\text{NaN}_3$ ) [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  $c_{ij}$   $\text{NaN}_3$  вблизи  $T_c$  акустическими методами. Тем не менее методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния света в работах [4,5] установлено, что упругая постоянная  $c_{44}$  монокристалла  $\text{NaN}_3$  в точке  $T_c$  стремится к нулю, а ее производная по температуре  $dc_{44}/dT$  положительна в частично разупорядоченной фазе  $\text{NaN}_3$  I.

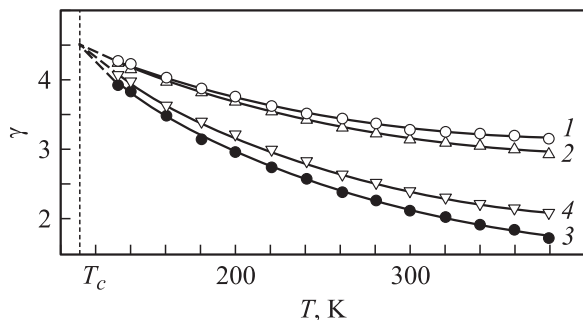
Аналогичные рассмотренным выше термоупругим аномалиям в  $\text{NaN}_3$  наблюдаются эффекты в другой

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

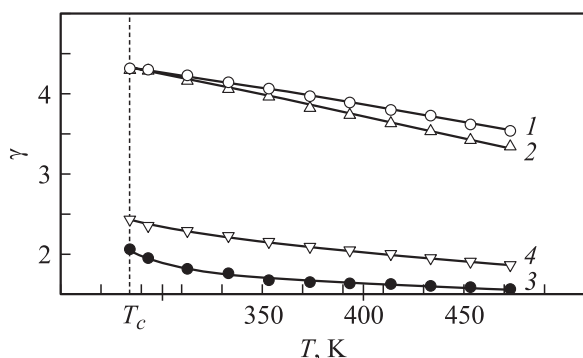
$$\begin{aligned} \rho v_{L[100]}^2 &= c_{11}, & 2\rho v_{L[110]}^2 &= c_{11} + c_{12} + 2c_{44}, \\ 3\rho v_{L[111]}^2 &= c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}, \\ \rho v_{t[100]}^2 &= c_{44}, & 3\rho v_{t[111]}^2 &= c_{11} - 2c_{12} + c_{44}, \\ \rho v_{t_1[110]}^2 &= c_{44}, & (\text{волна поляризована в направлении } [00\bar{1}]), \\ 2\rho v_{t_2[110]}^2 &= c_{11} - c_{12}, & (\text{волна поляризована} \\ & & \text{в направлении } [0\bar{1}0]). \end{aligned} \quad (2)$$

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 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.

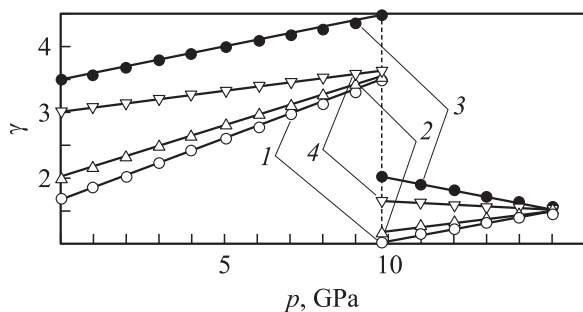
На рис. 1 и 2 приведены температурные изменения ориентационного ангармонизма в кристаллах RbCN I и NaCN I. Возрастающие функции для ориентационных



**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 —  $\gamma_{[111]}$ .



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

параметров Грюнайзена по мере приближения к точкам превращения I→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,  $F_{m3m}$ ), однако энтропия превращения II→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 приведены на рис. 3. Здесь с ростом давления все  $\gamma$  линейно увеличиваются, но с различной скоростью. В точке перехода ( $p_c = 9.75$  ГПа при комнатной температуре) параметры Грюнайзена скачкообразно уменьшаются, при этом предельной величины 4.5 достигает только один  $\gamma_{2[110]}$ .

Итак, нами рассмотрены примеры достижения значения 4.5 для параметров Грюнайзена при полиморфных превращениях в кристаллах при изменении как температуры, так и давления. Заманчиво было бы поставить знак равенства между максимальным ангармонизмом хотя бы в отдельном направлении в кристалле и необходимостью перехода в иную структурную решетку. 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. Вып. 3. С. 14–19.
- [2] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 140–142.
- [3] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Акустические и теплофизические исследования ионных переориентаций. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2006. 162 с.
- [4] Raich J.C., Hüller A. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. N 8. P. 3669–3679.
- [5] Kushida T., Terhune R.W. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. N 8. P. 5791–5800.
- [6] Sahu D., Mahanti S.D. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1982. Vol. 26. N 6. P. 2681–3000.
- [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. Vol. A33. N 5. P. 847–849.
- [9] Satija R.K., Wang C.H. J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. N 5. P. 2221–2222.
- [10] Haussühl S. // Solid State Commun. 1979. Vol. 32. N 2. P. 181–183.
- [11] Hanson R.C., Helliwell K., Schwab C. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 6. N 6. P. 2649–2654.
- [12] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах / Под ред. Г.Н. Жижина. Ч. 1. М.: Мир, 1982. 434 с.