

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА  
ВБЛИЗИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ФАЗОВОГО  
ПЕРЕХОДА В ЧЕТЫРЕХБРОМИСТОМ УГЛЕРОДЕ

М. Г. Балашко, Н. И. Кошкин\*)

Измерение поглощения ультразвука является эффективным методом исследования кинетических свойств вещества в области фазовых переходов. За последнее время опубликованы экспериментальные данные о поглощении звука вблизи точек Кюри в сегнетовой соли /1,2/, вблизи  $\lambda$ -точки в хлористом аммонии /3-5/, а также в других ионных кристаллах в области магнитных превращений /6/.

Нами проведено исследование частотной и температурной зависимости поглощения ультразвука в монокристаллах четырехбромистого углерода. В этом веществе при температуре  $T_c = 46,9^\circ\text{C}$  происходит так называемый вращательный переход, или переход типа ориентационного плавления /7/. Подобные превращения имеют место в молекулярных кристаллах, построенных из молекул квазисферической формы. Вращательный переход в  $\text{CBr}_4$  является, по-видимому, переходом первого рода, близким к критической точке Кюри /8/.

Монокристаллы низкотемпературной модификации  $\text{CBr}_4$  выращивались из раствора методом охлаждения /9/. При разработке методики выращивания выяснилось, что однородные, правильно ограниченные моно-

---

\*) Московский Областной Педагогический институт им. Н. К. Крупской.

кристаллы этого вещества могут быть получены только в том случае, если линейная скорость роста не превышает 0,1 мм/сутки. В связи с этим процесс выращивания осуществлялся непрерывно в течение года. Было получено двадцать монокристаллов, имеющих форму октаэдра диаметром 30–35 мм и высотой 10–15 мм. Половина из них была использована для измерений.

Низкотемпературная модификация  $\text{СВг}_4$  имеет моноклинную решетку, высокотемпературная – кубическую. Монокристалл этого вещества, нагретый выше  $T_c$ , при последующем охлаждении утрачивает прозрачность и превращается в поликристалл низкотемпературной модификации. Поэтому каждый монокристалл был использован для исследования в области фазового перехода только один раз. Измерения проводились на частотах 3, 9, 15 и 21 мГц на образцах толщиной 2 и 4 мм. Для каждой толщины было использовано 3–4 образца. Поскольку вследствие сильного ослабления сигнала надежно измерить поглощение на частотах 15 и 21 мГц в образцах толщиной 4 мм не удалось, значения  $\alpha$  были определены по данным, полученным для толщины 2 мм (метод одного фиксированного расстояния).

При фазовом переходе объем кристалла  $\text{СВг}_4$  изменяется на 8–10%. Поэтому акустический контакт между образцом и пьезопреобразователем осуществлялся через жидкостные линии задержки (иммерсионный метод). В качестве иммерсионной жидкости применен 40%-ный раствор глицерина в воде. Эта жидкость хорошо смачивает поверхность кристалла, почти не растворяет его и обладает небольшим поглощением звука. Оба компонента раствора перед смешиванием подвергались интенсивному кипячению с целью удаления растворенных газов. Измерительная камера изготовлена из титана, обладающего высокой стойкостью к химическому действию ионов брома. Поверхность пьезокварцев позолочена или покрыта титаном.

В качестве направления распространения продольной звуковой волны в кристалле выбрана нормаль к грани С(001).

Особое внимание уделялось тепловому режиму опытов. Температура термостатирующей жидкости, в которую погружена измерительная камера, поддерживалась с точностью  $\pm 0,005$  градуса. Экспериментальные точки в области фазового превращения снимались через 0,02 градуса, время термостатирования образца при каждой температуре достигало 10–15 часов. Измерения поглощения производились через каждые 30 мин. Установление равновесия определялось по прекращению роста ослабления сигнала.

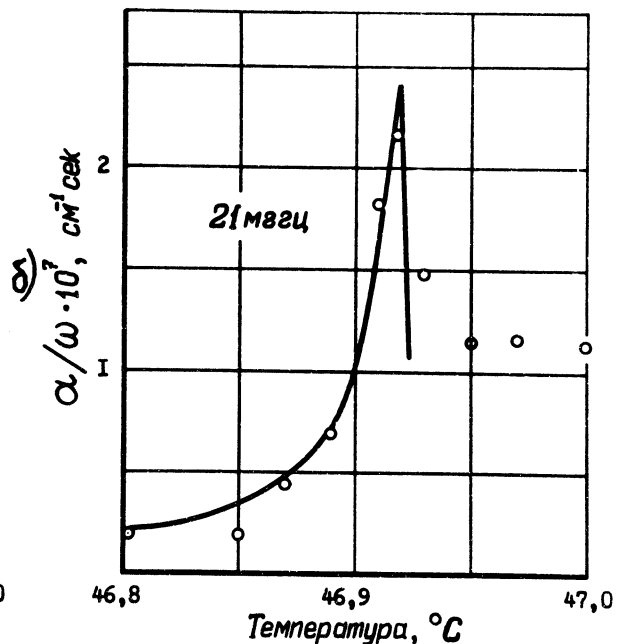
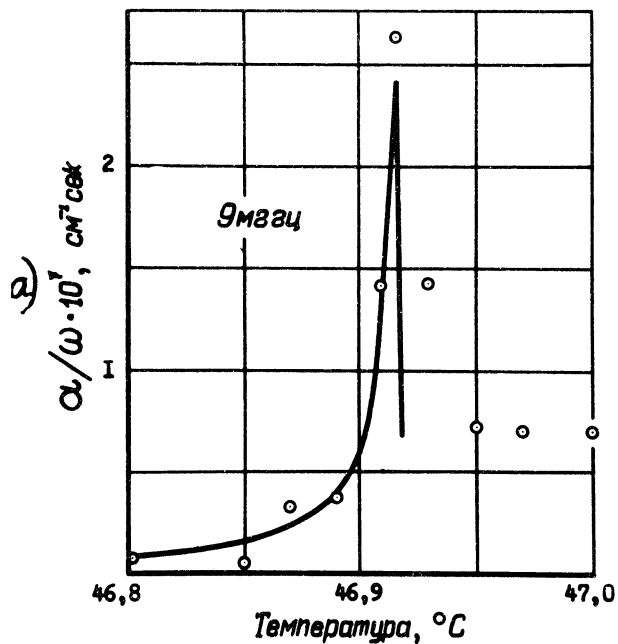
Усредненные результаты измерений поглощения звука вблизи температуры фазового перехода приведены в таблице 1, а для частот 9 и 21 мГц показаны на рис. 1. Ширина области аномального поглощения звука в

Таблица 1

Коэффициент поглощения звука  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в монокристаллах  $\text{СВг}_4$  в области фазового перехода

$T^\circ\text{C}$	3 мГц	9 мГц	15 мГц	21 мГц
46,85	$0,23 \pm 0,20$	$0,40 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
46,87	$0,07 \pm 0,60$	$1,9 \pm 0,8$	$4,5 \pm 0,7$	$5,9 \pm 0,5$
46,89	$0,52 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,8$	$5,7 \pm 2,0$	$9,1 \pm 2,0$
46,91	$2,9 \pm 1,3$	$8,1 \pm 2,2$	$17,5 \pm 5,8$	$24 \pm 1,0$
46,92	$4,1 \pm 0,6$	$15 \pm 3,5$	$25 \pm 2,3$	$29 \pm 3,5$
46,93	$1,9 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,5$	$14,8 \pm 0,1$	$19,7 \pm 1,0$
46,95	$0,73 \pm 0,14$	$4,2 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,3$	$15,3 \pm 0,3$

монокристаллах  $\text{СВг}_4$  не превышает 0,1 градуса, в то время как в сегнетовой соли /2/ и в хлористом аммонии /3/ она составляет 10 градусов. Максимальный коэффициент поглощения в  $\text{СВг}_4$  на частоте 15 мГц достигает значений  $23 \text{ см}^{-1}$ . Это примерно в пять раз больше, чем соответствующая величина для хлористого аммония ( $4.6 \text{ см}^{-1}$ ) /5/.



Р и с. 1. Температурная зависимость  $\alpha/\omega$  на частотах 9 и 21 мГц в области фазового перехода в монокристаллах  $\text{СВг}_4$ . Точки – усредненные экспериментальные результаты. Кривые рассчитаны по теории Ландау–Халатникова при значениях параметров, указанных в тексте.

Кривые на рис. 1 представляют температурную зависимость величины  $\alpha/\omega$ , рассчитанную по релаксационной теории Ландау-Халатникова /10/

$$\frac{\alpha}{\omega} = \frac{c_{\text{I}}^2 - c_{\text{II}}^2}{2c_{\text{I}}^2} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $\omega$  - частота колебаний,  $c_{\text{I}}$  и  $c_{\text{II}}$  - равновесные значения скорости звука соответственно в высоко- и низкотемпературной фазах,  $\tau$  - время релаксации, характеризующее установления равновесия в низкотемпературной фазе. Время релаксации связано с температурой  $T$  соотношением

$$\tau = \frac{A}{T_c - T} = \frac{A}{\Delta T}, \quad (2)$$

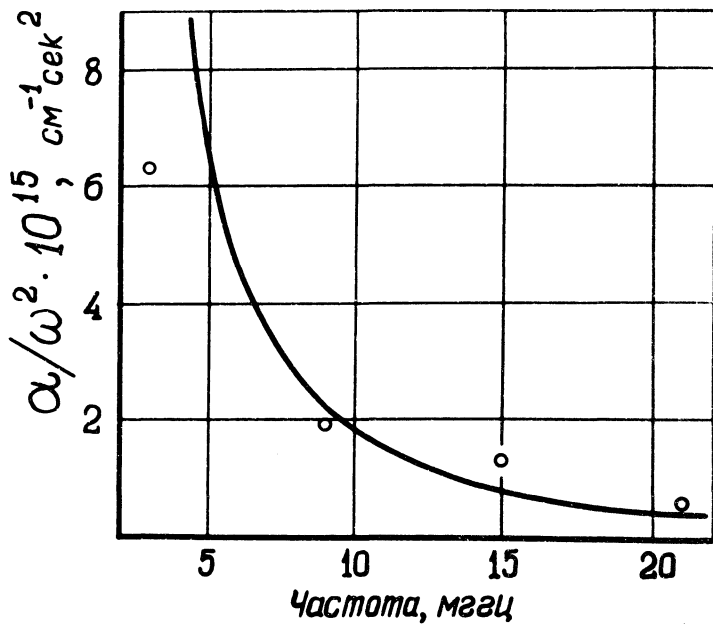
где  $A$  - некоторый параметр.

Следуя методу, использованному в работе /3/ при анализе данных по хлористому аммонiu, мы считаем, что отношение  $(c_{\text{I}}^2 - c_{\text{II}}^2)/2c_{\text{I}}^2$  постоянно во всей переходной области. Численное значение этого отношения, равное  $4,8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup> сек, выбрано из тех соображений, чтобы высота пика теоретических кривых соответствовала экспериментально полученному значению.

Значение параметра  $A$  найдено методом последовательных приближений и составляет  $4,2 \cdot 10^{-11}$  град.сек, что примерно на два порядка меньше, чем соответствующая величина для хлористого аммония /3/. Столь малое значение параметра  $A$  означает очень резкую зависимость времени релаксации от температуры.

Из выражения (1) следует, что максимальное значение  $\alpha/\omega$  не зависит от частоты. Этот вывод в пределах точности измерений ( $\pm 10\%$ ) согласуется с нашими экспериментальными данными.

Из теории далее следует, что положение максимумов поглощения определяется условием  $\omega\tau = 1$ . Поэтому максимумы для разных частот должны наблюдаться при разных температурах. Расчет показывает, что это



Р и с. 2. Частотная зависимость  $\alpha/\omega^2$  в высокотемпературной фазе  $\text{SVr}_4$ . Точки - наименьшие экспериментально измеренные значения. Кривая рассчитана по теории Либермана.

смещение для крайних частот исследованного диапазона (3–21 мгц) при указанном значении параметра  $A$  не превышает 0,005 градуса и в нашем эксперименте не обнаружено, поскольку точки снимались через 0,02 градуса.

Абсолютные значения коэффициента поглощения звука в высокотемпературной фазе  $СВг_4$  и частотную зависимость поглощения можно объяснить на основе теории Либермана /11/. Согласно этой теории значительное поглощение может иметь место в некоторых молекулярных кристаллах в результате обмена энергией между колебаниями решетки и внутримолекулярными колебаниями. Поглощение звука описывается следующим выражением:

$$\frac{\alpha}{\omega^2} = A \frac{k}{\omega^2 + k^2}, \quad (3)$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от теплоемкости кристалла и скорости звука в нем (для  $СВг_4$   $A = 0,73 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>сек),  $k$  – коэффициент передачи энергии. Как видно из рис. 2, можно получить хорошее согласие с экспериментом при  $k = 1 \cdot 10^7$  сек<sup>-1</sup>.

Как известно, теория Либермана строго применима лишь к кристаллам с кубической решеткой. Значения коэффициента  $\alpha$ , рассчитанные по формуле (3) для низкотемпературной (моноклинной) фазы  $СВг_4$ , оказываются на два порядка выше измеренных. Аналогичная ситуация имеет место для монокристаллов бензола, которые также имеют решетку низкой симметрии.

Поступила в редакцию  
30 июля 1971 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. И. А. Яковлев, Т. С. Величина. УФН, 63, 411 (1957).
2. К. Н. Баранский, О. А. Шустин, Т. С. Величина, И. А. Яковлев. ЖЭТФ, 43, 730 (1962).

3. С. W. Garland, J. S. Jones. J. Chem. Phys., 42, 4194 (1965).
4. С. W. Garland, С. Y. Yarnell. J. Chem. Phys., 44, 3678 (1966).
5. О. А. Шустин, И. А. Яковлев, Т. С. Величкина. Письма в ЖЭТФ, 5, 8 (1967).
6. А. Ikushima. J. Phys. Chem. Solids, 31, 939 (1970).
7. Я. И. Френкель. Собр. избр. трудов, Т. 3, М.-Л., 1959 г.
8. М. В. Кравцов. Диссертация, МОПИ, 1963 г.
9. М. Г. Балашко, Н. И. Кошкин. сб. "Применение ультразвуки к исследованию вещества", 24, 61 (1969).
10. Л. Д. Ландау, И. М. Халатников. ДАН СССР, 96, 469 (1954).
11. L. N. Liebermann. Phys. Rev., 113, 1052 (1959).