

УДК 548.3 : 534.01

В. Г. Zubov  
 Е. К. Захарова  
 Л. П. Осипова

## О ПОСТОЯННЫХ ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ МОД $\alpha$ -КВАРЦА

Проведено сравнение теплового расширения решетки  $\alpha$ -кварца с расширением, обусловленным облучением быстрыми нейтронами на основе соотношения  $\Delta v_j/v_j = (-\gamma_j \Delta V)/V$ , где  $\Delta v_j/v_j$  — изменение частоты нормального колебания решетки,  $\Delta V/V$  — объемное расширение кристалла,  $\gamma_j$  — постоянная Грюнайзена  $j$ -го нормального колебания решетки с частотой  $v_j$ ). Показано, что различные нормальные колебания вносят различный вклад в расширение решетки кварца, вызванного нагреванием либо облучением быстрыми нейтронами.

В результате облучения быстрыми нейтронами решетка кристаллического кварца испытывает значительное расширение, обусловленное появлением различного типа радиационных дефектов [1—4]. О расширении решетки прежде всего свидетельствует уменьшение плотности или увеличение линейных размеров облученных кристаллов. Расширение решетки кварца проявляется в уширении линий на рентгенограммах [1], а также в уменьшении частоты нормальных колебаний решетки [5, 6]. В работах [5, 6] было показано, что изменение частоты линий спектра комбинационного рассеяния кварца, обусловленное облучением быстрыми нейтронами, подобно температурному изменению частоты.

В связи с этим представляет интерес сравнить расширение решетки кварца, наблюдаемое при нагревании и при облучении быстрыми нейтронами, с соответствующим смещением частоты линий в спектре комбинационного рассеяния [7—10].

Известно [11—13], что тепловое расширение решетки кристалла является следствием ее ангармоничности и определяется ангармоническими членами в разложении в ряд потенциальной энергии кристалла. Мерой ангармоничности может служить термодинамическая постоянная Грюнайзена  $\gamma_G$ , которая определяется уравнением Грюнайзена:

$$\gamma_G = \frac{\alpha \cdot v}{\chi_T C_v} \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения кристалла,  $v$  — молярный объем,  $\chi_T$  — коэффициент изотермической сжимаемости,  $C_v$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Значение  $\gamma_G$  для кварца согласно [14]  $\approx 0,7$ .

Постоянную  $\gamma_G$  можно выразить через удельные теплоемкости различных нормальных колебаний решетки  $C_{v_j}$ :

$$\gamma_G = \frac{\sum_{j=1}^{3N} \gamma_j C_{v_j}(T)}{\sum_{j=1}^{3N} C_{v_j}(T)} \quad (2)$$

где  $\gamma_j$  — постоянная Грюнайзена для  $j$ -го нормального колебания решетки. В квазигармоническом приближении  $\gamma_j$  не зависит от температуры и в случае теплового расширения кристалла определяется уравнением

$$\gamma_j = d \ln \nu_j / d \ln V, \quad (3)$$

где  $\nu_j$  — частота нормального колебания решетки,  $V$  — объем кристалла. Уравнение (3) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{\Delta \nu_j}{\nu_j} = -\gamma_j \frac{\Delta V}{V}. \quad (4)$$

Таким образом, в квазигармоническом приближении между относительным изменением частоты нормальных колебаний решетки и объемным расширением кристалла имеет место линейная зависимость. В случае расширения при постоянном давлении  $\gamma_j$  называется изобарической постоянной Грюнайзена  $\gamma_j^p$ .

С целью сравнения характера расширения решетки кварца при нейтронном облучении и при нагревании были проведены вычисления постоянных Грюнайзена  $\gamma_j^p$  для линий 128, 206, 266, 357, 466 и 696  $\text{см}^{-1}$  в спектре необлученного кварца. Для расчета  $\Delta \nu_j / \nu_j$  300 К (где  $\Delta \nu_j = \nu_{jT} - \nu_{j300\text{К}}$ ) использовались данные о влиянии температуры на частоту линий спектра комбинационного рассеяния  $\alpha$ -кварца, полученные в работах [7—10]. Значения  $\Delta V / V$  определялись по данным об изменении плотности  $\rho$  кварца при его нагревании, приведенных в работах [15—17].

На основе результатов работ [7—10] и [15—17] и формулы (4) были вычислены значения постоянных Грюнайзена  $\gamma_j^p$  при четырех значениях температуры кристалла (см. табл. 1).

Анализ табл. 1 показывает, что в пределах ошибки измерения  $\sim 10$ —20% значения  $\gamma_j^p$  для линий разной частоты различны, уменьшаются с увеличением частоты колебания и практически не зависят от температуры.

Из табл. 1 также следует, что экспериментальные значения  $\gamma_j^p$  для линий 266, 357, 466 и 696  $\text{см}^{-1}$  на порядок меньше значений  $\gamma_j^p$  для линий 128 и 206  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, тепловое расширение решетки кварца по-разному влияет на колебания решетки, т. е. различные нормальные колебания решетки кварца вносят различный вклад в расширение решетки.

Воспользовавшись аналогией температурного и радиационного изменения частоты линий спектра комбинационного рассеяния [5, 6], можно проверить справедливость соотношения (4) при расширении решетки кварца под воздействием облучения быстрыми нейтронами. Объемное расширение кристаллов, обусловленное облучением, определялось по изменению плотности [18, 19]. Соответствующее изменение частоты линий СКР приведены в работах [5, 6].

В табл. 2 для доз  $3,0 \cdot 10^{19}$ ,  $3,5 \cdot 10^{19}$  и  $4,5 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> представлены значения постоянных Грюнайзена  $\gamma_j^x$  (назовем их радиационными постоянными Грюнайзена) для одиночных линий спектра комбинационного рассеяния облученного кварца, рассчитанные по формуле (4). Точность значений составляет  $\sim 10$ —20% и определяется точностью измерения частоты линий ( $\pm 1$ —2  $\text{см}^{-1}$  [5, 6]).

Анализ табл. 2 показывает, что значения  $\gamma_j^x$  различны для разных линий (так же, как и  $\gamma_j^p$ ), причем для низкочастотных линий 128 и

206 см<sup>-1</sup> постоянные Грюнайзена  $\gamma_j^x$  на порядок больше соответствующих постоянных для линий 266, 357, 466 и 696 см<sup>-1</sup>. Кроме того, из табл. 2 следует, что значения  $\gamma_j^x$  слабо зависят от дозы облучения быстрыми нейтронами. Последнее обстоятельство указывает на то, что между объемным расширением и относительным сдвигом частоты линий, обусловленными этим расширением, имеется линейная зависимость. Таким образом, выражение (4) оказывается справедливым и в случае расширения решетки, вызванного нейтронным облучением.

Таблица 1

Значения постоянной Грюнайзена  $\gamma_j^p$  для некоторых линий СКР кварца при разных температурах

$\nu$ см <sup>-1</sup>	ТК			
	300	400	500	585
128	7	7	7,5	8,0
206	10	11	12	12
266	2	2	2	2
357	(0,5)	0,7	0,7	0,7
466	1,0	1,0	1,0	0,7
696	0,7	0,7	0,7	0,7
$\Delta\rho/\rho, \%$	0,38	0,68	1,33	1,57

$\rho_{300\text{K}} = 2,649 \text{ г/см}^3$ .

Таблица 2

Значения радиационной постоянной Грюнайзена  $\gamma_j^x$  для некоторых линий СКР кварца при разных дозах облучения быстрыми нейтронами

$\nu$ см <sup>-1</sup>	Необлучен. α-кварц	Облученный, доза $\times 10^{19}$ н/см <sup>2</sup>		
		3,0	3,5	4,5
128	3	3	3	3
206	3	4	3,5	3,5
266	0,5	0,7	0,6	0,6
357	0,2	0,3	0,2	0,2
466	0,5	0,5	0,5	0,5
696	0,2	0,15	0,2	0,2
$\Delta\rho/\rho_{\text{необл.}}, \%$		2,1	2,5	3,5

$\Delta\rho/\rho$  — изменение плотности образца при данной дозе облучения;  $\rho_{\text{необл.}} = 2,649 \text{ г/см}^3$ .

Из сравнения таблиц 1 и 2 видно, что значения  $\gamma_j^p$  для линий данной частоты примерно в 2—3 раза больше соответствующих  $\gamma_j^x$ . Отсюда следует, что для создания одного и того же относительного изменения частоты линий величина объемного радиационного расширения решетки кварца должна быть больше теплового объемного расширения. Возможно, что большее по величине радиационное расширение обусловлено внедрением смещенных атомов в структурные каналы кварца, а также общим разупорядочением структуры за счет аморфизации.

Анализ радиационных и температурных постоянных Грюнайзена позволяет сделать еще один вывод. Полученные выше значения соответствуют изобарической постоянной Грюнайзена, которая учитывает ангармонические эффекты, связанные с тепловым расширением и с фон-фонным взаимодействием [20, 21]. Разделить эти эффекты можно, если сравнить  $\gamma_j^p$  с изотермической постоянной Грюнайзена  $\gamma_j^T$ , которую можно получить из экспериментальных данных об изменении частоты линий под действием давления. В этом случае  $\gamma_j^T$  определяется следующим выражением:

$$\gamma_j^T = \frac{1}{\chi_T \omega_j} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T, \quad (5)$$

где  $\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T$  — находится по изменению частоты линий в зависимости от приложенного внешнего давления.

В [20] показано, что между изобарической  $\nu_j^p$ , изотермической  $\nu_j^T$  и изохорической  $\nu_j^v$  постоянными Грюнайзена существует связь

$$\nu_j^p = \nu_j^v + \nu_j^T. \quad (6)$$

Причем первый член в выражении (6) характеризует фонон-фононное взаимодействие, а второй — изменение частоты при расширении вследствие изменения межатомных постоянных.

Имеется несколько работ, в которых изучалась зависимость частоты нормальных колебаний решетки кварца от давления [22—24].

В табл. 3 приведены значения  $\nu_j^T$  для линий 128, 206, 266, 357, 466 и 696 см<sup>-1</sup>, которые рассчитаны по данным работы [23] об изменении частоты линий в спектре комбинационного рассеяния при давлении

20 кбар. Согласно работе [25],  $\chi_T$  в этом случае равна  $2 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>.

Сопоставление значений  $\nu_j^T$  и  $\nu_j^p$  для линий данной частоты (см. таблицы 2 и 3) показывает, что для частот 128, 206, 266 и 357 см<sup>-1</sup> величина  $\nu_j^T$  примерно в 2—3 раза меньше  $\nu_j^p$ . На основании этого можно предположить, что в температурное смещение частоты этих линий заметный вклад дает фонон-фононное взаимодействие. Для линий 466 и 696 см<sup>-1</sup> в пределах ошибки измерения  $\nu_j^T \approx \nu_j^p$ , поэтому температурное смещение частоты этих линий, по-видимому, объясняется изменением силового поля вследствие теплового расширения решетки, а роль фонон-фононного взаимодействия оказывается достаточно малой.

Интересно также обратить внимание на близость значений  $\nu_j^T$  и  $\nu_j^x$  для линий данной частоты (см. таблицы 1 и 3), особенно для низкочастотных линий 128, 206, 266 и 357 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, эффективность воздействия нейтронного облучения и внешнего давления на частоту линий спектра комбинационного рассеяния кварца примерно одна и та же, хотя в результате облучения частота линий уменьшается за счет радиационного расширения решетки, а с ростом внешнего давления, напротив, частота линий увеличивается ввиду сжатия решетки. Этот результат согласуется с существованием в облученном кварце отрицательных напряжений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wittels M. C. «Phil. Mag.», 1957, 2, 1445.
2. Primak W. «Phys. Rev.», 1958, 110, 1240.
3. Зубов В. Г., Иванов А. Т. «Кристаллография», 1966, 11, 422.
4. Mauger G., Lecomte M. «J. Phys. et rad.», 1960, 21, 846.
5. Зубов В. Г., Осипова Л. П. ДАН, 1964, 156, 300.
6. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Кристаллография», 1970, 15, 992.
7. Nagayanaswamy P. K. «Proc. Ind. Ac. Sci.», 1947, A26, 520; 1948, A28, 417.
8. Горбатов И. А. Канд. дис. Ташкент, 1970.
9. Захарова Е. К., Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Кристаллография», 1974, 19, 788.
10. Захарова Е. К., Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Влияние температуры на спектр комб. рас. кристаллич. кварца». ВИНТИ, 1974, № 1094-74 Дел.
11. Cowley R. A. «Rev. Int. hautes Temper. et refract.», 1970, 7, 202.
12. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела, гл. 2. М., 1975.

Таблица 3

Значения постоянной Грюнайзена  $\nu_j^T$ , вычисленные по данным об изменении частоты линий СКР под действием давления [23]

$\nu$ см <sup>-1</sup>	$\nu_j^T$
128	2,0±0,4
206	4,4±0,4
266	1,0±0,4
357	0,1±0,3
466	1,0±0,2
696	0,6±0,2

13. Ebisuzaki Y. «J. Chem. Phys.», 1975, **63**, 4947.
14. Gervais F., Piriou B. «Phys. Rev.», 1975, **B11**, 3944.
15. Зубов В. Г. Докторск. диссертация. МГУ, 1963.
16. Стрелков П. Г., Лифанов Н. Н., Шерстюков Н. Г. — В сб.: Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах, т. I. М., 1969, с. 81.
17. Rosenholtz J. L., Smith D. T. «Am. Mineral.», 1941, **26**, 103.
18. Зубов В. Г., Кадышев Е. А. и др. «Кристаллография», 1969, **14**, 634.
19. Галанкина Г. В. Дипломная работа. МГУ, физ. ф-т, 1967.
20. Tolradi S. «Solid State Commun.», 1975, **16**, 937; «Ind. J. Pure and App. Phys.», 1975, **13**, 630.
21. Воллис Р. Ф., Ипатова И. П., Марадудин А. А. «Физика твердого тела», 1966, **8**, 850.
22. Chow K., Phillips W. A., Bienenstock A. I. «Phase Transit.», 1973; Proc. Conf. Univ. Park, Pa, 1973, N Y., e. a. 1973, p. 333.
23. Asell J. F., Nicol M. «J. Chem. Phys.», 1968, **49**, 5395.
24. Harker Y. D., She C. Y., Edwards D. F. «Appl. Phys. Lets.», 1969, **15**, 272.
25. Mc Whan D. B. «J. Appl. Phys.», 1967, **38**, 347.

Поступила в редакцию  
6.12 1976 г.  
Кафедра общей физики  
для физфака