

分子晶体萘中超声二次谐波的测量

王 耀 俊

(南京大学声学研究所)

1984年7月18日收到

提 要

本文采用改进了的脉冲技术,测量了分子晶体萘中二次谐波分量与基频声波的关系以及二次谐波振幅随温度的相对变化,对实验结果作了定性解释,指出了今后有待深入研究的问题。

一、引 言

对分子晶体超声特性的研究,是物理声学中相当活跃的分支。早在五十年代末期, Liebermann 就测量到苯单晶体的超声吸收远大于非金属晶体(如石英)中的超声吸收,这是传统的固体中超声吸收机制——热传导和位错阻尼所无法解释的。这样反常大的超声吸收,被认为起因于分子晶体中分子作为整体的晶格热振动和组成分子的各原子热振动之间的能量耦合^[1],这是一种慢的弛豫过程。此后,分子晶体的声学特性引起了广泛的兴趣^[2],人们通过声学测量企图发展分子晶体内部各种热振动的耦合理论,研究超声衰减与晶体结构之间的关系^[3],或探讨分子晶体中超声吸收的其它机理^[4,5]。

然而,对于分子晶体,至今尚未进行过与分子间作用力和原子、分子振动密切有关的非线性参数的测量。我们知道,频率一定、振幅较大的简谐波在固体中传播时波形会发生畸变,高次谐波分量将随之而产生。声波的这种非线性传播特性一般是由于声场中应力和应变之间的关系偏离胡克定律,在声波波动方程中必须包括应变的非线性项。通过对超声二次谐波或三次谐波振幅的测定可能确定固体的非线性参数三阶弹性常数^[6]。对一些立方晶体的研究表明,二次谐波振幅以及三阶弹性常数随温度有明显的变化,特别是在相变温度附近^[7]。由于固体中声波非线性传播的复杂性,目前这方面的研究大部分集中于各向同性固体和一些结构较简单的晶体。

本文报道了对分子晶体萘在不同温度下超声二次谐波振幅的测量技术和一些实验结果,其目的是为进一步的分析提供依据。萘单晶是一种典型的分子晶体,属于单斜晶系,分子式为 $C_{10}H_8$, 熔点温度为 81°C 。与其它类型的分子晶体相比较,对萘晶体的声学性能研究得较为充分。我们在实验中之所以选择萘单晶,另外一个原因是较容易获得大的实验样品。

二、实验方法和样品制备

对分子晶体萘中有关二次谐波的测量是用一种改进了的脉冲技术进行的^[8]。其测量

线路方块图如图 1。重复周期为每秒 400 次的脉冲从脉冲发生器输出, 通过一触发发生器去调制射频振荡器, 此振荡器输出峰值高达 600V 的调制射频脉冲。射频脉冲经过衰减器及高次谐波滤波器后加到一平衡网络输入端。平衡网络类似于定向耦合器, 其输入信号能加到超声输入换能器, 但不能直接馈送至基波接收系统。从样品另一端面上反射回来的基频波信号却能顺利地通过平衡网络, 为基频波接收系统调谐放大, 并显示于示波器上。与此同时, 脉冲发生器发出的脉冲加到一个门电路控制发生器去控制逻辑门电路, 可进一步抑制来自调制射频发生器的基频波直达信号。

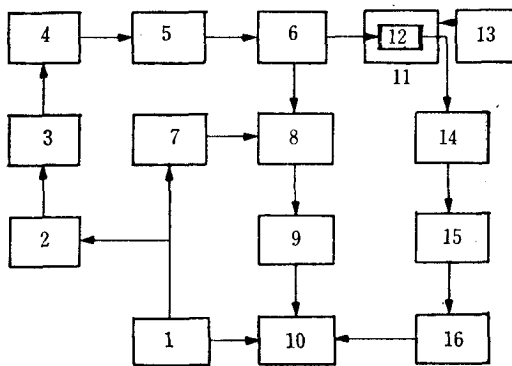


图 1

1——脉冲发生器; 2——触发脉冲发生器; 3——调制射频发生器; 4——衰减器; 5——谐波滤波器; 6——平衡网络; 7——门控制发生器; 8——逻辑门; 9——调谐放大器; 10——示波器; 11——温度控制室; 12——样品(两端分别贴有基频波和谐波换能器); 13——温度控制单元; 14——基频波滤波器; 15——前置放大器; 16——调谐放大器

在晶体样品中所产生的二次谐波被粘在样品另一端的谐波接收换能器接收, 电信号随后输入基频滤波器和谐波调谐放大器等组成的谐波接收系统。基频波接收系统和谐波接收系统均有很高的灵敏度。超声基频波和二次谐波振幅在示波器上可直接读出。

在我们的实验中, 发射换能器和接收换能器的共振频率分别为 5MHz 和 10MHz。换能器都是 α 切割的压电石英圆片, 换能器的两电极引线在圆片的同一面上, 以便于联接。换能器与样品间的耦合剂是高粘度的油脂。

萘单晶的熔点是 81℃, 故实验时所用的最高温度为 75℃, 以免损坏样品。样品放置在一个小的温度控制室中, 其中还放有镍-铬加热线圈以及与温度控制单元相联的两个铜-康铜热电偶(其中一个靠在样品上)。为使样品内的温度有足够的时间达到平衡, 相邻两温度的测试时间间隔在 10min 以上。

萘单晶是用一种区域融熔法和 Bridgman 方法相结合的单晶炉中生长的^[9]。所获得的单晶萘直径为 1—1.3cm, 长度可达 15cm。为了把萘单晶从玻璃容器中取出而不经受附加应力, 将装有已长成的萘单晶的容器置于稀释的氢氟酸溶液中, 约 24h 后, 晶体外的玻璃管即自行溶化。然后用浸着苯的棉线锯将单晶体切割成一定的长度(2 至 3cm), 再设法进行研磨和抛光, 以达到样品端面所需要的平行度和光洁度。在我们所使用的萘单晶样品中, $a-b$ 平面与晶体棱线成一定角度, 但晶体没有进行 X 射线定向。

三、实验结果和讨论

图 2 为萘单晶中超声二次谐波振幅 A_2 随温度的相对变化的实验结果。从图 2 可以看到, 在样品温度从室温到接近晶体熔点的变化过程中, A_2 随温度的变化开始呈线性关系, 后来变化较快。基频波回波振幅的变化则与我们已报道的结果一样^[10]: 开始慢慢变

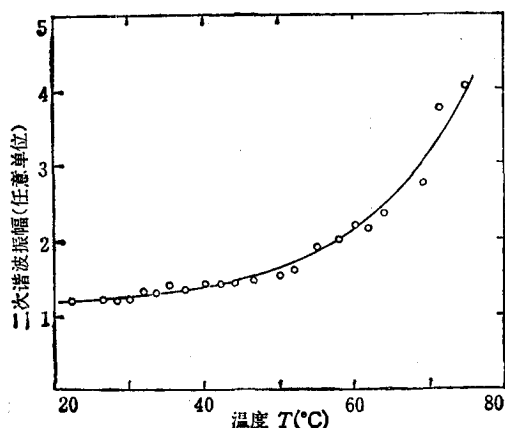


图 2 二次谐波频率为 10MHz

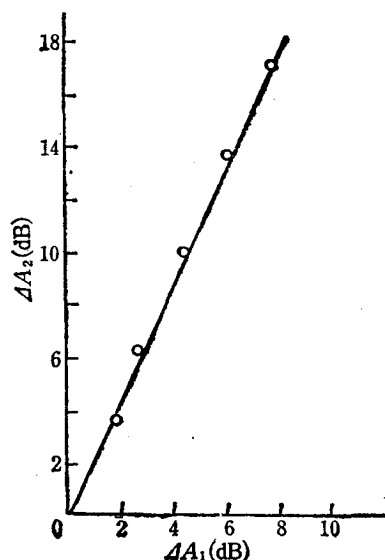


图 3

小,后来则随温度升高而明显降低。这表明,随着温度的升高,从基频声波中转变到二次谐波的能量增加,但二次谐波相对于基频声波的能量是很小的,基频波中损失的能量主要是由于分子晶体中的弛豫吸收。

对于立方晶体,若忽略其它吸收因素,沿某些特殊晶轴方向如 [100], [110] 和 [111] 传播时声波二次谐波振幅可表示为^[6]

$$A_2 = - \left(\frac{3K_2 + K_3}{8K_2} \right) A_1^2 k^2 x, \quad (1)$$

式中 A_1 为发射的基频声波振幅, k 为波矢量, x 为波传播距离, K_2, K_3 分别为晶体的二阶弹性常数和三阶弹性常数的组合。对于象萘那样的单斜晶体,至今还没有描述其中产生的超声二次谐波振幅的表达式。我们假定,单晶萘中 A_2 能用类似于 (1) 式的表达式描述

$$A_2 = F(C_{\alpha\beta}, C_{\alpha\beta\gamma}) A_1^2 k^2 x. \quad (2)$$

式中 $F(C_{\alpha\beta}, C_{\alpha\beta\gamma})$ 表示萘晶体某些二阶弹性常数 $C_{\alpha\beta}$ 和三阶弹性常数 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 的组合。

为了考察 A_2 和 A_1 的依赖关系,我们测定了 A_2 随 A_1 的变化(相对变化用 dB 表示),结果见图 3。显然, A_2 正比于 A_1 的平方。

虽然我们不知道 (2) 式中 $F(C_{\alpha\beta}, C_{\alpha\beta\gamma})$ 的具体形式,但根据对一些立方晶体的实验可知,三阶弹性常数 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 随温度的变化比二阶弹性常数 $C_{\alpha\beta}$ 的要大得多^[7]。于是可认为 $F(C_{\alpha\beta}, C_{\alpha\beta\gamma})$ 随温度变化主要依赖于三阶弹性常数 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 的变化,而 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 决定于晶体每单位晶胞中的自由能 f

$$f = V_0 \Phi + f'.$$

式中 f' 代表温度 T 时晶胞中原子和分子的振动能量, V_0 为单位晶胞的体积, Φ 是势能密度。 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 随温度变化最后可写成^[11]

$$C_{\alpha\beta\gamma}(T, r) - C_{\alpha\beta\gamma}(T_0, r_0) = K(T - T_0) \frac{\partial}{\partial r} C_{\alpha\beta\gamma}^{\Phi}(r) \Big|_{r=r_0} + \frac{1}{V_0} [f_{\alpha\beta\gamma}(T, r) - f_{\alpha\beta\gamma}(T_0, r_0)]. \quad (3)$$

式中 $C_{\alpha\beta\gamma}^{\Phi}$ 代表晶体中势能密度 Φ 对三阶弹性常数 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 的贡献, $f_{\alpha\beta\gamma}$ 代表单位晶胞中原子和分子振动对 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 的贡献, 而 r 和 r_0 分别可看成温度 T 和 T_0 时分子间的平均距离 (T_0 为参考温度), K 为比例常数. 进一步分析表明^[11], 在大于 $\frac{1}{4} T_D$ 的温度区域 (T_D 为德拜温度¹⁾), $C_{\alpha\beta\gamma}(T, r) - C_{\alpha\beta\gamma}(T_0, r_0)$ 与 $T - T_0$ 成正比.

从图 2 所示的实验数据可知, 温度从 20°C 到 75°C 的变化过程中, 开始时二次谐波振幅 A_2 随温度线性地增加, 这说明 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 是温度的线性函数, 因为由 (1) 式知道, A_2 正比于 K_1 , 而 K_2 是各 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 的线性叠加^[6]; 但当温度接近晶体的熔点时, A_2 则有明显的增加, 且与温度变化不成线性关系, 这意味着 $C_{\alpha\beta\gamma}(T, r)$ 与 $T - T_0$ 的线性关系也不再成立. 这一现象可能归结于: 在较高的温度区域, 萘晶体中更多的原子和分子振动模式受到激发, 因而单位晶胞中总的振动能量增加, 这时振动能量对 $C_{\alpha\beta\gamma}$ 的贡献自然也变得更大. 分子晶体中分子和原子多种振动模式之间能量交换引起超声吸收的增加, 已经由实验得到证实^[10].

四、结 语

对分子晶体的超声吸收和高次谐波的测量可为研究分子晶体的晶格振动动力学和分子间的作用力提供一种手段. 对萘单晶的超声测量表明, 随着温度升高, 超声吸收系数和二次谐波幅值不断增加, 当接近萘晶体的熔点时, 两者随温度的变化均十分显著, 其原因是晶体中分子和原子振动对超声吸收和二次谐波的贡献越来越大.

用超声谐波技术来测定分子晶体的三阶弹性常数, 理论上和实验上的工作均未见报道. 我们的实验和分析也仅是初步的. 为获得萘单晶的完整的三阶弹性常数值, 测量超声沿萘单晶不同晶轴方向的二次谐波的绝对振幅 (或测定声速随晶体上轴向应力和静压力的变化) 是必要的.

本文的实验工作是在英国 London 大学 Chelsea 学院物理系完成的. 感谢该系 Stephens 博士和 Britton 博士对本工作的支持和帮助.

参 考 文 献

- [1] L. Liebermann, *Phys. Rev.*, **113**(1959), 1052.
- [2] A. M. North, R. A. Pethrick, *Transfer and Storage of Energy by molecules*, Edited by G. M. Burnett, **4**(1974), 441.
- [3] A. E. Victor, R. T. Beyer, *J. Acoust. Soc. Am.*, **54**(1973), 1639.

* 萘单晶的德拜温度 T_D 为 134K 左右^[12].

- [4] D. F. Strenzwik, P. D. Yedinak, *Phys. Rev.*, **14B**(1976), 4704.
- [5] B. Perrin, *J. de Phys.*, **42**(1981), C5-677.
- [6] M. A. Breazeale, J. Ford, *J. Appl. Phys.*, **36**((1965), 3486.
- [7] E. L. Meeks, R. T. Arnold, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 982.
- [8] Y. J. Wang (王耀俊), W. G. B. Britton, R. W. B. Stephens, *J. de Physics*, **42**(1981), C5-387.
- [9] 王耀俊, 应用声学, **2**(2)(1983), 25; 声学学报(英文版), **2**(1983), 107.
- [10] Y. J. Wang (王耀俊), W. G. B. Britton, R. W. B. Stephens, *Ultrasonics International 1981 Conference Proceedings* (1981), 447.
- [11] R. D. Peter, M. A. Breazeale, V. K. Pare, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 3245.
- [12] G. S. Pawley, *Phys. Stat. Sol.*, **20**(1967), 347.

MEASUREMENTS OF ULTRASONIC HARMONICS IN MOLECULAR CRYSTAL NAPHTHALENE

WANG YAO-JUN

(*Institute of Acoustics, Nanjing University*)

ABSTRACT

Measurements of the variation of ultrasonic second harmonic wave amplitudes with the specimen temperatures and the fundamental wave amplitudes are made in molecular crystal naphthalene by using a modified pulse echo technique. Explanation of the experimental results is given and problems for further investigation are suggested.