

М. ХААС

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ПОПРАВКИ К ФАКТОРУ ДЕБАЯ-ВАЛЛЕРА ДЛЯ ИОНОВ Cl^- И I^- В СИСТЕМАХ KCl И $\text{KCl} \cdot \text{I}$

М. HAAS. ANHARMONISMI MOJU Cl^- JA I^- -IOONIDE DEBYE-WALLERI FAKTORITELE SUS-
TEEMIDES KCl JA $\text{KCl} \cdot \text{I}$

M. HAAS. INFLUENCE OF ANHARMONICITY ON THE DEBYE-WALLER FACTOR FOR THE
IONS Cl^- AND I^- IN THE SYSTEMS KCl AND $\text{KCl} \cdot \text{I}$

Относительная интенсивность ряда процессов рассеяния в идеаль-
ных кристаллах, в частности упругого рассеяния рентгеновских лучей
и тепловых нейтронов, эффекта Мёссбауэра и резонансного рассеяния
 γ -квантов, определяется величиной вида

$$f_s(\vec{\kappa}) = \langle e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_s} \rangle, \quad (1)$$

называемой фактором Дебая—Валлера. Здесь $\langle \dots \rangle$ означает темпе-
ратурное усреднение по колебательным состояниям кристалла, \vec{u}_s — ко-
лебательное смещение атома сорта s из своего положения равновесия в
кристалле, а $\vec{\kappa}$ — некоторый волновой вектор, который равен разности
волновых векторов падающей и рассеянной волн при нерезонансном
рассеянии или волновому вектору поглощенной или излученной волны
в резонансных процессах.

В первом приближении по коэффициенту теплового расширения и
ангармонизму четвертого порядка и во втором приближении по ан-
гармонизму третьего порядка в квазиклассическом пределе $\ln f_s$ описы-
вается следующим выражением:

$$\ln f_s(\vec{\kappa}) = -T \sum_{\alpha, \beta} \kappa_\alpha \kappa_\beta \{ A_{\alpha\beta} + (B_{\alpha\beta} + C_{\alpha\beta})T + T^2 \sum_{\gamma, \delta} \kappa_\gamma \kappa_\delta D_{\alpha\beta\gamma\delta} \}. \quad (2)$$

Здесь линейное по температуре T слагаемое $A_{\alpha\beta}T$ определяет $\ln f_s$ в
гармоническом приближении для колебаний атомов в кристалле. $\beta_{\alpha\beta}T^2$
является квазигармонической поправкой, т. е. учитывает влияние теп-
лового расширения на эти колебания. Тензоры $C_{\alpha\beta}$ и $D_{\alpha\beta\gamma\delta}$ определя-
ются собственно-ангармоническими поправками к фактору Дебая—Вал-
лера. В кристаллах кубической точечной симметрии тензоры второго
ранга кратны единичному:

$$A_{\alpha\beta} = a\delta_{\alpha\beta}, \quad B_{\alpha\beta} = b\delta_{\alpha\beta}, \quad C_{\alpha\beta} = c\delta_{\alpha\beta}, \quad (3)$$

а тензор четвертого ранга может быть представлен в виде:

$$D_{\alpha\beta\gamma\delta} = d_1 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{d_2}{2} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} (1 - \delta_{\alpha\gamma}). \quad (4)$$

Поскольку в общем случае $d_2 \neq 0$, то последний член в (4) приводит в кубических кристаллах к анизотропии фактора Дебая—Валлера.

Явный аналитический вид тензоров A , B , C , D через константы ангармонизма и параметры гармонических колебаний был получен рядом авторов [1–5]. При этом в работах [3, 5] была разработана общая методика проведения соответствующих расчетов в идеальных кристаллах, включая методы вычисления возникающих решеточных сумм. Экспериментальному исследованию ангармонических эффектов, приводящих к нарушению линейной зависимости $\ln f_s$ от T при высоких T , был также посвящен ряд работ. В частности, в кристалле KCl указанное нарушение впервые наблюдалось авторами [6]. В работах [7, 8] в рамках весьма упрощенной модели для колебаний кристалла были вычислены тензоры B и C для KCl, однако удовлетворительного согласия с экспериментальными результатами [6] не было достигнуто.

Как показывают расчеты и оценки авторов [1, 3, 5], пропорциональное T^3 слагаемое в (2) при разумных величинах вектора κ и температуры является весьма малым ($\kappa^2 TC \gg D$). Первая попытка обнаружить наличие такой поправки экспериментально была предпринята авторами [9].

Нами был проведен расчет величин A , B , C , D для ионов Cl^- и I^- в системах KCl и KCl·I. При этом были сделаны следующие приближения:

1. Динамика идеального кристалла KCl в гармоническом приближении описывалась в рамках оболочечной модели [10].

2. Колебания кристалла с примесью рассчитывались по теории Лифшица [11] с учетом локального изменения силовых постоянных для ионов координационных сфер [100] и [200]. В качестве потенциала взаимодействия между ионами K^+ и I^- использовался потенциал из обзора [12] для идеального кристалла KI. Учитывалось влияние статических смещений положений равновесия ионов. Смещения были вычислены по методике [13].

3. Ангармонические константы вычислялись как производные потенциала взаимодействия между ближайшими соседями Борн—Майерского типа. Параметры потенциала были взяты из обзора [12].

4. Тензор $B_{\alpha\beta}$ вычислялся по формуле:

$$B_{\alpha\beta} = \frac{k}{4T} \sum_m \sum_{n_m} \sum_{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3} v_{mn_m}^{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3} (G_{0m}^{\alpha \gamma_1} - G_{0n_m}^{\alpha \gamma_1}) \times \\ \times (G_{0m}^{\beta \gamma_2} - G_{0n_m}^{\beta \gamma_2}) (\delta a_m^{\gamma_3}(T) - \delta a_{n_m}^{\gamma_3}(T)), \quad (5)$$

где v — константа ангармонизма третьего порядка, $G_{0m}^{\alpha\gamma}$ — статические функции Грина для идеального кристалла, $\delta a_m^{\gamma}(T)$ — изменение положения равновесия m -го иона при тепловом расширении кристалла, суммирование по n_m велось по ближайшим соседям m -го иона, k — константа Больцмана.

При вычислении решеточных сумм оценивалась связанная с отбрасываемыми членами ошибка. Точность расчета этих сумм была $\leq 10\%$. Подробности расчета можно найти в [14]. Рассчитанные значения

a , b , \bar{c} , d_1 и d_2 для факторов Дебая—Валлера иона Cl^- и примесного иона I^- в KCl приведены в таблице.

Таблица

	$a \cdot 10^{20},$ $\text{см}^2 \text{град}$	$b \cdot 10^{24},$ $\text{см}^2 \text{град}^2$	$\bar{c} \cdot 10^{24},$ $\text{см}^2 \text{град}^2$	$d_1 \cdot 10^{47},$ $\text{см}^4 \text{град}^3$	$d_2 \cdot 10^{47},$ $\text{см}^4 \text{град}^3$
Cl^-	0,383	0,81	1,5	-0,39	0,27
I^-	0,390	0,81	3,0	-1,3	1,7

Как видно из таблицы, в случае кристалла с примесью $\text{KCl} \cdot \text{I}$ ангармонические слагаемые \bar{c} , d_1 и d_2 значительно увеличиваются по сравнению с чистым KCl . Такое увеличение вызвано прежде всего возрастанием ангармонических констант. Отметим, что анизотропия фактора Дебая—Валлера, даваемая рассчитанным значением d_2 , при $T = 500 \text{ K}$ и энергии мессбауэровского перехода в $\text{I}^{129} 26,8 \text{ кэВ}$ достигает величины 1,6.

В случае идеального кристалла KCl отношение $(b + \bar{c})/a \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ находится в удовлетворительном согласии с экспериментальной величиной $5 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ из работы [6]. Однако d_1 и d_2 в нашем расчете примерно на два порядка меньше результатов эксперимента [9]. Здесь следует отметить, что по мнению авторов [9] их данные эксперимента требуют серьезной проверки. В то же время наши расчеты согласуются с предварительными оценками [9]. Расхождения вызваны прежде всего различием в использованных значениях ангармонических констант.

Автор выражает глубокую благодарность В. В. Хижнякову за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривоглаз М. А., Тихонова Е. А., Кристаллография, **6**, 496 (1961).
2. Hahn H., Ludwig W., Zs. Phys., **161**, 404 (1961).
3. Maradudin A. A., Flinn P. A., Phys. Rev., **129**, 2529 (1963).
4. Хижняков В., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 94 (1965).
5. Wolfe G. A., Goodman B., Phys. Rev., **178**, 1171 (1969).
6. James R. W., Brindley G. W., Proc. Roy. Soc., **A121**, 155 (1928).
7. Kashiwase Y., J. Phys. Soc. Japan, **20**, 320 (1965).
8. Willis B. T. M., Acta Cryst., **A25**, 277 (1969).
9. Solt G., Butt N. M., O'Connor D. A., Acta Cryst., **A29**, 229 (1973).
10. Raunio G., Rolandson S., Phys. Rev., **B2**, 2098 (1970).
11. Лифшиц И. М., ЖЭТФ, **18**, 293 (1948).
12. Tosi M. P., Solid State Physics, ed. F. Seitz, D. Turnbull, **16**, New York, 1964.
13. Flinn P. A., Maradudin A. A., Ann. Phys. (N. Y.), **18**, 81 (1962).
14. Хаас М. А., Препринт FI-43 (1976).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/V 1976