

М. ХААС

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

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

M. HAAS. INFLUENCE OF ANHARMONICITY ON THE DEBYE-WALLER FACTOR FOR THE  
 IONS  $\text{Cl}^-$  AND  $\text{I}^-$  IN THE SYSTEMS  $\text{KCl}$  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  
 $\gamma$ -квантов, определяется величиной вида

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

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  $\kappa$  — 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:

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

Здесь линейное по температуре  $T$  слагаемое  $A_{\alpha\beta}T$  определяет  $\ln f_s$  в  
 гармоническом приближении для колебаний атомов в кристалле.  $B_{\alpha\beta}T^2$   
 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  $\kappa$  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  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  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  $\text{K}^+$  и  $\text{I}^-$  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  $\text{Cl}^-$  и примесного иона  $\text{I}^-$  в  $\text{KCl}$  приведены в таблице.

Таблица

	$a \cdot 10^{20}$ , см <sup>2</sup> град	$b \cdot 10^{24}$ , см <sup>2</sup> град <sup>2</sup>	$\bar{c} \cdot 10^{24}$ , см <sup>2</sup> град <sup>2</sup>	$d_1 \cdot 10^{47}$ , см <sup>4</sup> град <sup>3</sup>	$d_2 \cdot 10^{47}$ , см <sup>4</sup> град <sup>3</sup>
$\text{Cl}^-$	0,383	0,81	1,5	-0,39	0,27
$\text{I}^-$	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  $\text{KCl}$ . 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 кэВ достигает величины 1,6.

В случае идеального кристалла  $\text{KCl}$  отношение  $(b + \bar{c})/a \sim \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  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