

德拜特征温度的各向异性与非均匀性

陆学善

梁敬魁

(中国科学院物理研究所)

1981 年 2 月 17 日收到

提 要

由于德拜特征温度标识着原子或离子在晶体内的平均振动能量,而不同原子在晶体内的振动模式,或同一原子在非立方晶体内的振动模式显然不同,这就发生了特征温度的非均匀性及各向异性问题。

本文提出了从粉末 X 射线衍射强度测定晶体特征温度的非均匀性及各向异性的方法。测定了 CaF_2 的特征温度。结果发现: Ca^{2+} 离子在 CaF_2 晶体内的特征温度为 400K, 而 F^- 离子的特征温度为 476K, 二者相差 76K。

一、引 言

我们在前一篇论文中^[1]曾讨论了从 X 射线的衍射强度测定晶体德拜特征温度的方法。应该指出,这个方法只适用于均匀性晶体,换句话说,只适用于包含一种原子或几种原子而各原子的特征温度相同或大致相同的晶体;而且这个方法只适用于各向同性晶体,换句话说,只适用于立方晶体。

特征温度标识着晶体内部原子的平均振动能量。在德拜的原始理论中^[2],晶体中的原子振动波是这样假设着的:不论其波长及传播方向如何,传播速度保持不变,因此,整个晶体可以作为一个连续系统来处理。但后来 Born 和 von Kármán^[3]的工作证明,对一个由彼此分立的原子或离子所组成的点阵而言,这个假设不能普遍成立,高频率振动波的速率应和波长有关。他们的工作还指明,弹性波谱的频率并不形成一连续系列而由有一定间隔的两部分所组成:一部分由频率较低的弹性波所组成,这部分我们可把点阵的弹性波作为一体,点阵中的原子在一起振动着;而另一部分频率较高的波可以视为在同样阵点上的原子相对于另一阵点的原子的相对振动。较高的频率有时称作光频率,较低的频率称作声频率。事实上,早在 1927 年, Waller 和 James^[4]就测定了 Na^+ 离子和 Cl^- 离子在 NaCl 晶体内均方振幅的不同; Brindley^[5]早在 1936 年又证实了 Zn 晶体温度因数中的 B 值的各向异性。 B 值又称作德拜参量。

本文讨论了从 X 射线的衍射强度测定晶体内原子或离子特征温度的非均匀性与各向异性的方法。

二、特征温度的非均匀性

如果晶体结构内包含着不止一种原子,而各原子的振动模式又各个不同,则这个晶体的温度因数是而非均匀性的,因此,这个晶体中原子的特征温度也是非均匀性的。

如果结构因数包括温度因数在内,则德拜-谢乐照相中每一条衍射线的相对观察强度为

$$I_{\text{obs}} = K^2 p \bar{A} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F_{hkl}^2, \quad (1)$$

这里 K^2 是比例常数, θ 是布喇格角, p 是 (hkl) 晶面的多重性因数, $\bar{A}$ 是吸收因数。式中

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2} \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (2)$$

这里 f_j 是 j 原子的原子散射因数,而 x_j, y_j, z_j 是 j 原子在晶胞内的平衡位置坐标。

$$F_{\text{obs}} = \left(I_{\text{obs}} / p \cdot \bar{A} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

则

$$F_{\text{obs}} = K F_{\text{calc}}. \quad (4)$$

假定结构内有两种原子 (a) 与 (b), 则结构因数的计算值为

$$\begin{aligned} F_{\text{calc}} &= f_a e^{-B_a \sin^2 \theta / \lambda^2} \sum_a e^{2\pi i(hx_a + ky_a + lz_a)} \\ &+ f_b e^{-B_b \sin^2 \theta / \lambda^2} \sum_b e^{2\pi i(hx_b + ky_b + lz_b)}. \end{aligned} \quad (5)$$

命

$$\begin{aligned} \bar{F}_a &= f_a \sum_a e^{2\pi i(hx_a + ky_a + lz_a)}, \\ \bar{F}_b &= f_b \sum_b e^{2\pi i(hx_b + ky_b + lz_b)}, \end{aligned} \quad (6)$$

则

$$F_{\text{calc}} = \bar{F}_a e^{-B_a \sin^2 \theta / \lambda^2} + \bar{F}_b e^{-B_b \sin^2 \theta / \lambda^2}. \quad (7)$$

因此,

$$F_{\text{obs}} = K \bar{F}_a e^{-B_a \sin^2 \theta / \lambda^2} + K \bar{F}_b e^{-B_b \sin^2 \theta / \lambda^2}. \quad (8)$$

在方程式(8)中,如 $B_a \sim B_b = B$, 则

$$F_{\text{obs}} = K(\bar{F}_a + \bar{F}_b) e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}, \quad (9)$$

故

$$\log \left(\frac{\bar{F}_a + \bar{F}_b}{F_{\text{obs}}} \right) = B(\sin^2 \theta / \lambda^2) \log e - \log K. \quad (10)$$

由此可以看到: 如我们用 $\log [(\bar{F}_a + \bar{F}_b) / F_{\text{obs}}]$ 对 $\sin^2 \theta$ 进行标绘, 则应该得到一条直线, 这条直线的斜率为 $\tan \phi = B \log e / \lambda^2$, 而它在纵坐标轴上的截距为 $-\log K$. 应

该指出,这样所得到的 B 值,实际上是 B_a 和 B_b 的平均值,所以实验点不会很好地落在一条直线上. 但从这个 B 值,我们可约略估计 B_a 和 B_b 所存在的范围,从而进一步确定 B_a 和 B_b .

方程式(8)移项后,取对数可得

$$\log \bar{F}_b + \log K - B_b(\log e/\lambda^2)\sin^2\theta = \log(F_{\text{obs}} - K\bar{F}_a e^{-B_a\sin^2\theta/\lambda^2}). \quad (11)$$

在方程式(11)中,当从方程式(10)求得 K 后,就只有 B_a 与 B_b 两个未知数了.

由此可见,我们可把方程式(11)看作一函数方程式,就是说,可把 B_b 看作 B_a 的函数, $B_b = f(B_a)$, 变更 B_a 的值而求 B_b 的值. 如在德拜-谢乐照相中选取两条或两条以上的强度比较可靠的衍射线,而在方程式(10)所决定的 B 值范围内求方程式(11)中 B_a 和 B_b 的对应值,换句话说,使 B_b 对 B_a 标绘,则从每一条衍射线可得到一条曲线. 两条或两条以上曲线的交点就决定了 B_a 和 B_b 的值. 所用线条的强度愈准确及所用可靠线条的数目愈多,则所求得温度因数中的 B 值愈准确.

另一种方法 设结构中有两种原子(a)和(b), 而命

$$F_a = f_a e^{-B_a \sin^2\theta/\lambda^2}, \quad F_b = f_b e^{-B_b \sin^2\theta/\lambda^2}, \quad (12)$$

则方程式(5)成为

$$F_{\text{calc}} = F_a \sum_a e^{2\pi i(hx_a + ky_a + lz_a)} + F_b \sum_b e^{2\pi i(hx_b + ky_b + lz_b)}. \quad (13)$$

这个结构必然存在着两类衍射线,这两类衍射线可以由下列的结构因数计算值来代表:

$$F'_{\text{calc}} = mF_a + nF_b, \quad (14)$$

$$F^d_{\text{calc}} = gF_a - qF_b. \quad (15)$$

因此,结构因数的观察值可写作

$$F'_{\text{obs}} = mKF_a + nKF_b, \quad (16)$$

$$F^d_{\text{obs}} = gKF_a - qKF_b. \quad (17)$$

由于 F_a 和 F_b 都是 $\sin\theta/\lambda$ 的函数,故 F'_{obs} 和 F^d_{obs} 也必然都是 $\sin\theta/\lambda$ 的函数. 如将 F'_{obs} 和 F^d_{obs} 各对 $\sin\theta/\lambda$ 标绘,则必将得到两条光滑的曲线. 如图 1.

在同一横坐标位置,从这两条曲线上选取 F'_{obs} 和 F^d_{obs} 的各自对应值,而把方程式(16)和(17)各乘以适当的系数后,分别相加或相减可得

$$F^+_{\text{obs}} = \frac{qF'_{\text{obs}} + nF^d_{\text{obs}}}{mq + ng} = KF_a, \quad (18)$$

$$F^-_{\text{obs}} = \frac{gF'_{\text{obs}} - mF^d_{\text{obs}}}{mq + ng} = KF_b. \quad (19)$$

由于方程式(12)的关系,最后可得

$$\log(f_a/F^+_{\text{obs}}) = B_a(\log e/\lambda^2)\sin^2\theta - \log K, \quad (20)$$

$$\log(f_b/F^-_{\text{obs}}) = B_b(\log e/\lambda^2)\sin^2\theta - \log K. \quad (21)$$

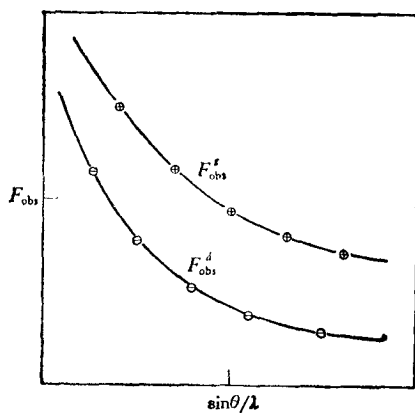


图 1

从方程式(20)和(21)可以看到,如把 $\log(f_a/F_{\text{obs}}^+)$ 和 $\log(f_a/F_{\text{obs}}^-)$ 分别对 $\sin^2\theta$ 进行标绘,则可得到两条直线,这两条直线的斜率各为 $B_a \log e/\lambda^2$ 和 $B_b \log e/\lambda^2$. 它们在纵坐标轴上相截于同一点.

特征温度是温度因数中 B 值的函数. 求得了 B_a 和 B_b 后,就可依照我们在前一篇论文^[4]中的方法求得特征温度 Θ_a 和 Θ_b .

三、特征温度的各向异性

依照德拜的理论,德拜参量 B 和晶体中原子振动的关系为

$$B = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \quad (22)$$

这里的 $\bar{u}_s^2$ 是点阵中原子在 s 方向的均方位移.

由此可见, B 应该是有方向性的. 如晶体在弹性主轴三个相互垂直方向的均方位移为 $\bar{u}_x^2$, $\bar{u}_y^2$ 和 $\bar{u}_z^2$, 则

$$\bar{u}_s^2 = \alpha^2 \bar{u}_x^2 + \beta^2 \bar{u}_y^2 + \gamma^2 \bar{u}_z^2 \quad (23)$$

这里 α, β, γ 是 s 方向相对于主轴的方向余弦.

在四方晶系或六角晶系的情形,如令 $\bar{u}_x^2 = \bar{u}_y^2 = \bar{u}_1^2$, $\bar{u}_z^2 = \bar{u}_\parallel^2$, 而 s 方向与主对称轴所成之角为 ϕ , 则

$$\bar{u}_s^2 = \bar{u}_1^2 \sin^2 \phi + \bar{u}_\parallel^2 \cos^2 \phi \quad (24)$$

因此,德拜参量可相应地表示为

$$B_s = B_\perp \sin^2 \phi + B_\parallel \cos^2 \phi \quad (25)$$

晶面 (hkl) 的法线方向 s 与主对称轴所成之角 ϕ 可从晶胞的形状及大小计算出来.

$$\text{对于六角晶系} \quad \cos \phi = \frac{l}{r} \left\{ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{l}{r} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}},$$

$$\text{对于四方晶系} \quad \cos \phi = \frac{l}{r} \left\{ (h^2 + k^2) + \left(\frac{l}{r} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (26)$$

这里 $r = c/a$, 是晶胞的轴比.

由此可见,要测定六角晶系或四方晶系晶体的特征温度,可先在德拜-谢乐照相中选取一系列 $(hk0)$ 衍射线,依照文献[1]所叙述的方法,用 $\log(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$ 对 $\sin^2\theta$ 标绘,则可得到一条直线,这条直线的斜率就是 $\tan \phi_\perp = 2B_\perp \log e/\lambda^2$, 由此可求得 $B_\perp$.

如这一照相中还有着另一系列 $(00l)$ 衍射线,则同样可用 $\log(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$ 对 $\sin^2\theta$ 进行标绘,我们同样可得到一条直线,这条直线的斜率为 $\tan \phi_\parallel = 2B_\parallel \log e/\lambda^2$, 从而可求得 $B_\parallel$. 事实上, $(00l)$ 的衍射线可能很少,但我们既已从 $(hk0)$ 衍射线测定了 $B_\perp$ 值,那末只要有强度可靠的一条 $(00l)$ 衍射线,就可决定这条直线的位置,因为这条直线在纵坐标轴上的截点是应该和 $(hk0)$ 直线的截点相重合的.

如存在着一系列 (nh, nk, nl) 的衍射线,则可用 $\log(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$ 对 $\sin^2\theta$ 标绘,也应该得到一条直线,这条直线的斜率就是 $\tan \phi_s = 2B_s \log e/\lambda^2$, 从而可求得 B_s . 如我们已求得了 $B_\perp$, 则

$$B_\parallel = \frac{B_s - B_\perp \sin^2 \phi}{\cos^2 \phi} \quad (27)$$

从这个方程式可求得 $B_{\parallel}$.

求得了 $B_{\perp}$ 和 $B_{\parallel}$ 后,同样可用文献[1]所提供的办法求得这个晶体的 $\Theta_{\perp}$ 和 $\Theta_{\parallel}$.

四、 CaF_2 的特征温度

为示例起见,我们首先用上述方法测定了 CaF_2 的特征温度. 在 CaF_2 晶体内, Ca^{2+} 离子和 F^- 离子的特征温度应该是不同的.

CaF_2 的衍射强度是在衍射仪上获得的. 所用试品为光谱纯 CaF_2 粉末,再经玛瑙圆珠粉碎 10 天,估计颗粒度大小已小于 $10\mu\text{m}$,用手已感觉不到颗粒.

衍射仪所用光源为日本理学电机的 RU-1000 转靶 X 射线发生机,用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波片. 对于弱衍射线,光源强度为 $30\text{kW}(50\text{kV}, 600\text{mA})$; 对于强衍射线,光源强度为 $6\text{kW}(40\text{kV}, 150\text{mA})$,再加适当的吸收片以使衍射强度在探测器的线性范围内. 测角器为日本理学电机的 SG-9R 型测角器,半径为 335mm ,扫描速度为 $\frac{1}{2}^\circ(2\theta)/\text{min}$,纸速为 $20\text{mm}/\text{min}$,光栏系统为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.15\text{mm})$. 所用探测器为 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 闪烁计数管,用脉冲高度分析器记录衍射强度. 时间常数为 1sec . X 射线发生机系安装在空调室内,故照相时温度可保持恒定. 收集强度时的温度为 18°C .

CaF_2 属 Cl 型结构,空间群为 O_h^2-Fm3m , Ca^{2+} 离子和 F^- 离子分别位于 $(4a)$ 和 $(8c)$ 位置上,整个结构并不存在任何位置参量. 这个结构的理论结构因数可写作

$$F_{\text{calc}} = 4(f_{\text{Ca}}e^{-B_{\text{Ca}}\sin^2\theta/\lambda^2}A_a + 2f_{\text{F}}e^{-B_{\text{F}}\sin^2\theta/\lambda^2}A_b). \quad (28)$$

这里 A_a 和 A_b 分别代表 Ca^{2+} 和 F^- 离子在 (a) 位置和 (c) 位置的结构振幅的实部(对于有对称中心的结构,虚部为 0),而 f_{Ca} 和 f_{F} 分别是 Ca^{2+} 和 F^- 的离子散射因数.

在应用衍射仪分析的情形,吸收因数 $\bar{A}$ 与衍射角 θ 无关. 方程式(1)中的 $\bar{A}$ 可以合并到比例常数 K^2 中,因此方程式(3)可写作

$$F_{\text{obs}} = \left(I_{\text{obs}}/p \frac{1 + \cos^2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

根据 CaF_2 的晶体结构,从方程式(28)可知,当晶面指数 (hkl) 奇、偶兼有时,结构因数为 0;而对于结构因数不等于 0 的衍射线,则有三种不同情况:

1) 如 h, k, l 均为奇,则结构因数只与 Ca^{2+} 有关,

$$F^{\text{Ca}} = 4f_{\text{Ca}}e^{-B_{\text{Ca}}\sin^2\theta/\lambda^2}; \quad (30)$$

2) 如 h, k, l 均为偶,而 $h+k+l=4n$, 则

$$F^s = 4f_{\text{Ca}}e^{-B_{\text{Ca}}\sin^2\theta/\lambda^2} + 8f_{\text{F}}e^{-B_{\text{F}}\sin^2\theta/\lambda^2}; \quad (31)$$

3) 如 h, k, l 均为偶,而 $h+k+l \neq 4n$, 则

$$F^d = 4f_{\text{Ca}}e^{-B_{\text{Ca}}\sin^2\theta/\lambda^2} - 8f_{\text{F}}e^{-B_{\text{F}}\sin^2\theta/\lambda^2} \quad (32)$$

由于 F_{obs} 是离子散射因数 f 和 $\sin\theta/\lambda$ 的函数,而 f 又是 $\sin\theta/\lambda$ 的函数,故取 F_{obs} 对 $\sin\theta/\lambda$ 标绘,则这些实验点将依照衍射线指数的不同情形分别位于三条不同的曲线上,如图 2.

图 2 中曲线(a)代表 h, k, l 均为奇数的结构因数观察值;曲线(b)代表 h, k, l 均

为偶数, 而 $h+k+l=4n$ 的结构因数观察值; 而曲线 (c) 代表 h, k, l 均为偶数, 而 $h+k+l \neq 4n$ 的结构因数观察值; 曲线 (d) 是由曲线 (a), 曲线 (b) 和曲线 (c) 推导出来的, 并不是从实验直接获得的曲线. 这四条曲线间存在着一定的关系: $F^F = (F^s - F^d)/2$, $F^{Ca} = (F^s + F^d)/2$, $F^s = F^{Ca} + F^F$, $F^d = F^{Ca} - F^F$, 可以互相校正.

利用 h, k, l 都为奇数或偶数的衍射线, 从方程式 (4) 取对数分别可得

$$\log(4f_{Ca}/F_{obs}^{Ca}) = B_{Ca}(\sin^2\theta/\lambda^2)\log e - \log K, \quad (33)$$

$$\log(8f_F/F_{obs}^F) = B_F(\sin^2\theta/\lambda^2)\log e - \log K. \quad (34)$$

F_{obs}^{Ca} 和 F_{obs}^F 可分别从图 2 的 (a) 和 (d) 曲线获得. 因此, 如将 $\log(4f_{Ca}/F_{obs}^{Ca})$ 与 $\log(8f_F/F_{obs}^F)$ 对 $\sin^2\theta$ 分别进行标绘, 则可得到两条相应的直线, 从直线的斜率可分别求得 B_{Ca} 与 B_F . 由于 h, k, l 均为奇数或均为偶数的衍射线都是在完全同

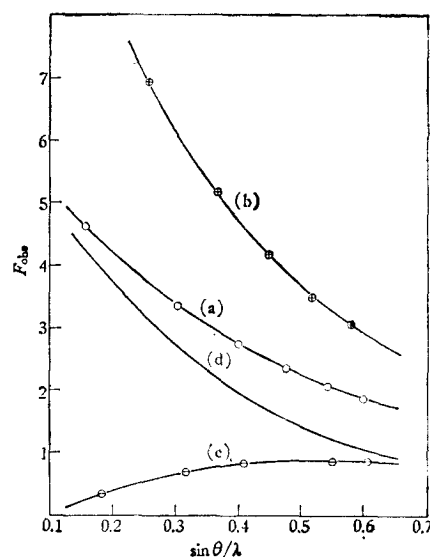


图 2

表 1 测定 CaF_2 结构德拜因数中 B 值的原始数据

$h\ k\ l$	$\sin^2\theta$	I_{obs}	F_{obs}^{Ca}	F_{obs}^F	F_{obs}^d	F_{obs}^s	$4f_{Ca}$	$8f_F$	$\log(4f_{Ca}/F_{obs}^{Ca})$	$\log(8f_F/F_{obs}^F)$
1 1 1	0.05976	5139	4.61				63.772		1.141	
2 0 0	0.07972	23.5			0.35	4.00		58.760		1.167
2 2 0	0.15936	5801		6.94		3.18		46.736		1.167
3 1 1	0.21912	1830	3.36				48.148		1.156	
2 2 2	0.23904	23.5			0.69	2.59		38.960		1.177
4 0 0	0.31872	687		5.16		2.20		33.528		1.183
3 3 1	0.37847	639	2.76				40.280		1.164	
4 2 0	0.39840	56.5			0.835	1.89		29.552		1.194
4 2 2	0.47807	1253		4.16		1.66		26.528		1.204
3 3 3	0.53782	500	2.36				35.900		1.182	
5 1 1	0.63744	393		3.49		1.32		22.400		1.230
4 4 0	0.69719	633	2.08				33.216		1.203	
6 0 0	0.71711	69			0.86	1.20		20.848		1.240
4 4 2	0.79679	887		3.06		1.10		19.680		1.253
5 3 3	0.85655	357	1.88				31.340		1.222	
6 2 2	0.87647	70			0.86	1.02		18.640		1.262

一的条件下取得的,因此,方程式(33)与(34)中的 K 应该是同一数值;换句话说,这两条直线在纵坐标轴上应该相截于同一点.表1是用以标绘图3和图4有关的原始数据.

表1中 $\sin^2\theta$ 是依据 $\text{CuK}\alpha$ 辐射的波长等于 $1.54178 \text{ \AA}$, 而 $a = 5.462 \text{ \AA}$ 所计算得来的计算值. I_{obs} 是相对观察强度, $F_{\text{obs}}^{\text{Ca}}$, $F_{\text{obs}}^{\text{F}}$ 和 $F_{\text{obs}}^{\text{d}}$ 都是利用方程式(29)直接从观察强度计算得来的观察结构因数,而 $F_{\text{obs}}^{\text{F}}$ 是依照 $F^{\text{F}} = (F^{\text{F}} - F^{\text{d}})/2 = F^{\text{F}} - F^{\text{Ca}} = F^{\text{Ca}} - F^{\text{d}}$ 的关系计算出来的观察结构因数的平均值. $4f_{\text{Ca}}$ 和 $8f_{\text{F}}$ 是相应结构振幅的计算值. f_{Ca} 和 f_{F} 分别是 Ca^{2+} 离子和 F^- 离子在相应 $\sin\theta/\lambda$ 值的离子散射因数,它们是分别依据非相对论性 Hartree-Fock 波函数^[6]和相对论性 Hartree-Fock 波函数^[7]计算出来的,并依照 Cromer 和 Liberman 的计算结果作了反常色散的校正^[8].

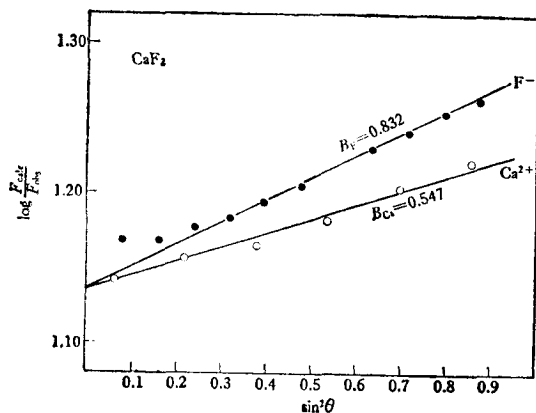


图 3

从图3可以看到,两条直线在纵坐标上同截于1.132这一点,故 $\log K = -1.132$, 而 $K = 0.0738$. Ca^{2+} 线的斜率为 $\tan \phi_{\text{Ca}} = 0.100$, 所以 $B_{\text{Ca}} = 0.547 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. F^- 线的斜率为 $\tan \phi_{\text{F}} = 0.152$, 所以 $B_{\text{F}} = 0.832 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

既然已确定了 K 值,我们就可用第一种方法来验证这些数值的准确性.在本例的情形,对于 $h, k, l = 2n$ 而 $h + k + l = 4n$ 的衍射线,方程式(11)成为

$$\log(8f_{\text{F}}) - 1.132 - 0.1827 \sin^2\theta \cdot B_{\text{F}} = \log[F_{\text{obs}} - 0.2952 f_{\text{Ca}} \exp(-B_{\text{Ca}} \sin^2\theta / 2.377)]; \quad (35)$$

对于 $h, k, l = 2n$, 而 $h + k + l \neq 4n$ 的衍射线,方程式(11)成为

$$\log(8f_{\text{F}}) - 1.132 - 0.1827 \sin^2\theta \cdot B_{\text{F}} = \log[0.2952 f_{\text{Ca}} \exp(-B_{\text{Ca}} \sin^2\theta / 2.377) - F_{\text{obs}}]. \quad (36)$$

这里的 F_{obs} , 在方程式(35)的情形,就是表1中的 $F_{\text{obs}}^{\text{F}}$, 而在方程式(36)的情形,就是表1中的 $F_{\text{obs}}^{\text{d}}$.

我们计算了 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 为 32, 36, 40 的三条衍射线.从图4 B_{F} 对 B_{Ca} 的标绘可以看到,这三条曲线相交于 $B_{\text{Ca}} = 0.552 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $B_{\text{F}} = 0.833 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, 这和从图3所得到的结果符合.

既测定了 B_{Ca} 和 B_{F} , 就可分别用文献[1]所得出的方法求取 $\Theta_{\text{D}}(\text{Ca}^{2+})$ 和 $\Theta_{\text{D}}(\text{F}^-)$. 在本例的情形, $M_{\text{Ca}} = 66.55 \times 10^{-24} \text{ g}$, $M_{\text{F}} = 31.547 \times 10^{-24} \text{ g}$, $B_{\text{Ca}} = 0.550 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $B_{\text{F}} = 0.833 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $T = 18^\circ \text{C}$, 因 $G = BMkT/6h^2$, 所以 $G_{\text{Ca}} = 0.5586$, $G_{\text{F}} = 0.4010$.

从图5可以看到:对 Ca^{2+} 离子而言, $x = 1.373$, 故 $\Theta_{\text{D}}(\text{Ca}^{2+}) = 400 \text{ K}$; 对 F^- 离子而言, $x = 1.634$, 故 $\Theta_{\text{D}}(\text{F}^-) = 476 \text{ K}$. 由此可见,在 CaF_2 晶体内,各离子的平均振动能量是不均匀的, Ca^{2+} 离子的德拜特征温度为 400 K , 而 F^- 离子的特征温度为 476 K ,

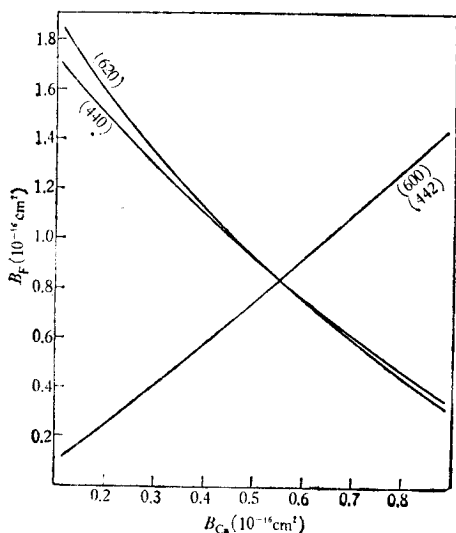


图 4

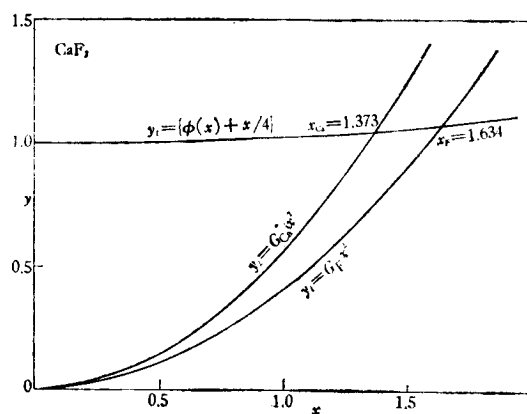


图 5

二者相差 76K.

五、讨 论

在图 3 中我们看到,严格而论, F^- 离子的 $\log(F_{\text{calc}}/F_{\text{obs}})$ 对 $\sin^2\theta$ 的标绘并不是一条直线. 从 $\sin^2\theta \sim 0.3$ 起,掠射角愈小,实验点偏离直线愈大. 我们认为,这个现象只能用 CaF_2 晶体的电离度来解释. 正如 Hodby^[9] 所指出的,不同离子间的密接触有利于 RX_2 化合物离子性萤石型结构的形成,但某些化合物也还存在着一部分共价键.

依照 Zachariasen^[10], Ca^{2+} 的离子半径为 $0.94 \text{ \AA}$, 而 F^- 的离子半径为 $1.33 \text{ \AA}$; 因此,阳离子(R)和阴离子(X)的半径比 $r(R)/r(X) = 0.707$. 依照 Wyckoff^[11] 的计算,如果把离子作为球体来看待,则密接触的条件是:离子的半径比应该是 $r(R)/r(X) \geq 0.73$. 可见 CaF_2 本身的结构就不满足这个条件;换句话说,在这个结构中,离子和离子间还是存在着空隙,或是不完全离子键.

从散射因数来看,当 $\sin\theta/\lambda < 0.30$, 对于 $\text{CuK}\alpha$, 这相当于 $\sin^2\theta < 0.21$, 用非相对论性 Hartree-Fock 波函数所计算出来的 F^- 离子散射因数要比用相对论性 Hartree-Fock 波函数计算出来的 F 原子散射因数为大,并随着衍射角的减小而显著. 当 $\sin\theta/\lambda < 0.14$, 对于 $\text{CuK}\alpha$, 这相当于 $\sin^2\theta < 0.047$, Ca^{2+} 离子散射因数要比 Ca 原子散射因数为小,同样随衍射角减小而显著. 当衍射角大于上述相应的 $\sin\theta/\lambda$, F 与 Ca 的原子散射因数与离子散射因数相差甚小,同时随着 $\sin\theta/\lambda$ 的增加, F^- 离子散射因数略小于 F 原子散射因数,而 Ca^{2+} 离子散射因数则略大于 Ca 原子散射因数^[12]. CaF_2 的第一条衍射线(111)的 $\sin\theta/\lambda = 0.15856$, 它与氟的散射因数无关,并已超出了受钙的散射因数影响的范围. 因此,受影响的只有与氟有关的三条衍射线,即(200), (220), (222). 从图 3 可见,恰恰在这个范围内, F^- 直线上的各点正偏离了直线,同时随着衍射角的减小而显著;而 Ca^{2+} 的

各点则落在直线上。

在另一方面, 如果 CaF_2 是完全离子性化合物, 则偏离直线的三条衍射线 (200), (220), (222) 的计算强度比应为 $I_{(200)}:I_{(220)}:I_{(222)} = 7:30:80$, 而实验结果的强度比却为 $1:1:2.4$ 。这种不一致性, 也只能用 CaF_2 不完全是离子性晶体来解释。

关于 CaF_2 的平均特征温度, 过去所引用的只有一个数据, 即 $\Theta_D(\text{CaF}_2) = 474\text{K}^{[13]}$ 。而对于德拜参量的非均匀性, 则从 X 射线强度曾测定 $B_{\text{Ca}^{2+}} = 0.47$, $B_{\text{F}^-} = 0.67^{[14]}$ 。兹将本工作所得的结果与过去所发表的结果作一比较, 见表 2。

表 2 CaF_2 的德拜参量和特征温度

德 拜 参 量 $B(\text{\AA}^2)$			特 征 温 度 $\Theta_D(\text{K})$			来 源
CaF_2	Ca^{2+}	F^-	CaF_2	Ca^{2+}	F^-	
0.62			474			[13]
	0.47	0.67				[14]
	0.550	0.833		400	476	本 工 作

从我们的结果看, Ca^{2+} 离子和 F^- 离子在 CaF_2 晶体内的特征温度相差有 76K, 这充分说明了特征温度的非均匀性, 也充分说明了在计算 X 射线强度时, 象这类晶体不应该用一个德拜参量。

参 考 文 献

- [1] 陆学善, 梁敬魁, 物理学报, **30**(1981), 第十期。
- [2] P. Debye, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges., **15**(1913), 678, 738, 857; Ann. d. Physik, **39**(1912), 789; **43**(1914), 49.
- [3] M. Born and T. V. Kármán, Phys. Zeit., **13**(1912), 297; **14**(1913), 15.
- [4] I. Waller and R. W. James, Proc. Roy. Soc. A, **117**(1927), 214.
- [5] G. W. Brindley, Phil. Mag., **21**(1936), 790; Proc. Leeds Phil. Soc., **3**(1936), 200.
- [6] D. T. Cromer and J. B. Mann, Acta Cryst. A, **24**(1968), 321.
- [7] P. A. Doyle and P. S. Turner, Acta Cryst. A, **24**(1968), 390.
- [8] D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys., **53**(1970), 1891; Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-4403, (1970).
- [9] J. W. Hodby, "Crystals with the Fluorite Structure" ed. by W. Hayes, Oxford Univ. Press, London, (1974), p. 4.
- [10] W. H. Zachariasen, quoted by C. Kittel in "Introduction to Solid State Physics (2nd edition)," John Wiley, London, (1956), p. 81.
- [11] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures" vol. 1, 2nd Ed., Interscience. New York, (1963), p. 240.
- [12] D. T. Cromer and J. T. Waber, "International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV", Kynoch Press, Birmingham, (1973), p. 73.
- [13] J. L. Amorós, P. Alonso and M. Canut, Bol. Real. Soc. Españ. Hist. Nat., **56**(1958), 67, 77.
- [14] H. Witte and E. Wölfel, Rev. Mod. Phys., **30**(1958), 51.

THE INHOMOGENEITY AND ANISOTROPY OF DEBYE CHARACTERISTIC TEMPERATURES

LU XUE-SHAN (S. S. LU) LIANG JING-KUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

As Debye characteristic temperature denotes the average vibration energy of atoms or ions in a crystal, while different atoms in the crystal may have different vibration modes, or the same atom in a noneubic crystal may have different vibration modes along different directions, there arises the problem of inhomogeneity and anisotropy of characteristic temperatures.

It is discussed in this paper the methods of investigating the inhomogeneity and anisotropy of characteristic temperatures in crystals.

If there are two kinds of atoms (a) and (b) in a crystal, then the diffraction lines in the Debye-Scherrer photograph may be classified into two categories: in one of them the structure factor is the sum of the structure factors of respective atoms, $F^s = mF_a + nF_b$, while in the other, the structure factor is the difference of the structure factors of respective atoms, $F = gF_a - qF_b$. Owing to the fact that both F_{obs}^s and F_{obs}^d are functions of $\sin \theta / \lambda$, so, if observed values of F_{obs}^s and F_{obs}^d are plotted against $\sin \theta / \lambda$, two smooth curves should be obtained, where $F_{\text{obs}} = KF_{\text{calc}}$. In the calculated structure factors, $F_a = f_a \exp(-B_a \sin^2 \theta / \lambda^2)$ and $F_b = f_b \exp(-B_b \sin^2 \theta / \lambda^2)$, where f_a and f_b are the atomic scattering factors of the respective atoms, while B_a and B_b are Debye parameters of the respective atoms in the crystal.

It is seen that from the two curves one can find the corresponding values of F_{obs}^d or F_{obs}^s at the same abscissas as F_{obs}^s or F_{obs}^d . If corresponding pairs of values are multiplied by proper coefficients and then be added or subtracted, a series of values of F_{obs}^+ and F_{obs}^- can be obtained which are now pure functions of F_a and F_b . Then if $\log(f_a / F_{\text{obs}}^+)$ and $\log(f_b / F_{\text{obs}}^-)$ are plotted against $\sin^2 \theta$ respectively, two straight lines can be obtained which should intercept at the same point on the ordinate axis, the slopes of which represent respectively $B_a \log e / \lambda^2$ and $B_b \log e / \lambda^2$, whence one can obtain B_a and B_b .

For anisotropic crystals, a series of $(h, k, 0)$ reflexions should be singled out. Just as in the case of isotropic crystals, one may plot $\log(I_{\text{calc}} / I_{\text{obs}})$ against $\sin^2 \theta$, a straight line should be obtained, the slope of which gives $2B_{\perp} \log e / \lambda^2$. Then single out another series of $(0, 0, 1)$ reflexions. If one plots $\log(I_{\text{calc}} / I_{\text{obs}})$ against $\sin^2 \theta$, then another straight line should be obtained, the slope of which gives $2B_{\parallel} \log e / \lambda^2$. The two straight lines should intercept at the same point on the ordinate axis. Here $B_{\parallel}$ and $B_{\perp}$ represent the Debye parameters parallel and perpendicular to the principal axis respectively.

Having determined Debye parameters, characteristic temperatures can be obtained in the same way as we have described in our previous paper.

The characteristic temperatures of CaF_2 have been determined. It is shown that the characteristic temperature of Ca^{2+} ion in CaF_2 crystals is 400K, while that of F^- ion is 476K, the difference being 76K.