



Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies

ISSN 2519–268X print
ISSN 2518–1327 online

doi: 10.15421/nvlvet8502
<http://nvlvet.com.ua/>

UDC 544.223.2

Comparison of anharmonic characteristics of ionic crystals

Y. Fedyshyn¹, D. Vadets², O. Garashchenko², O. Romanov³, T. Fedyshyn¹, O. Vyhryst¹

¹Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies Lviv, Ukraine

²National University of Water Economy and Nature Management, Rivne, Ukraine;

³Zhytomyr State Technological University, Zhytomyr, Ukraine

Article info

Received 14.01.2018
Received in revised form
20.02.2018
Accepted 24.02.2018

Stepan Gzhytskyi National
University of Veterinary Medicine
and Biotechnologies Lviv,
Pekarska Str., 50, Lviv, 79010,
Ukraine.
Tel.: +38-098-725-76-52
E-mail: fedyshyn.yaroslav@gmail.com

National University of Water
Economy and Nature Management,
Soborna Str., 11, Rivne, 33028,
Ukraine.

Zhytomyr State Technological
University, Chudnovska Str., 103,
Zhytomyr, 10005, Ukraine.

Fedyshyn, Y., Vadets, D., Garashchenko, O., Romanov, O., Fedyshyn, T., & Vyhryst, O. (2018). Comparison of anharmonic characteristics of ionic crystals. Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies. 20(85), 9–13. doi: 10.15421/nvlvet8502

The values of the anharmonic properties of NaCl, KCl, KBr, KI, CsCl, obtained by high-temperature X-ray diffraction on a CRS are compared with each other. The experimental results are presented in numerical form for the temperature dependence of the crystal lattice parameter $a(t)$, the mean and actual coefficients of linear expansion $\alpha_{cp}(t)$ and $\alpha_{дiсh.}(t)$; x-ray characteristic temperature $\Theta_p(T)$; medium-quadratic dynamic displacements of hypothetical ions, cations and anions $\overline{u_{\text{ион}}^2}(t)$, $\overline{u_{\text{кати}}^2}(t)$, $\overline{u_{\text{ани}}^2}(t)$; the Gruneisen parameter γ for each substance. Changes in the parameter of crystalline lattices are described by a quadratic temperature dependence. The average and actual coefficients of expansion of crystalline lattices within the investigated temperature range (from 293K to 573K–773K) are described by a linear temperature dependence. The results of the search show that the greatest contribution to the anharmonicity of the thermal vibrations of the lattice is given by the coefficients of bulk expansion $\beta(T)$. According to this indicator, among the studied substances of the NaCl type, the most anharmonic was KI. X-ray characteristic of temperatures are described by linear downward correlations. The calculations $\overline{u_{\text{ани}}^2}$ suggest a simplified formula: $\overline{u_{\text{ани}}^2} = \frac{9h^2T}{4\pi^2mk\theta_p^2} \times \psi(x) = \frac{9h^2T}{4\pi^2mk\theta_p^2} (1 + 0,0278x^2)$, where h – is Planck's, T – is the thermodynamic temperature, m – is the mass of the ion, k – is Boltzmann, and Θ_p – is the X-ray characteristic temperature, $x = \frac{\Theta}{T}$, $\Phi(x)$ – is the Debye function; $\psi(x) = [\Phi(x) + \frac{x}{4}]$; 0,0278 – coefficient of proportionality, which $\psi(x)$ is calculated with $\frac{\Theta}{T} < 1$ an accuracy of 0,01%. The values of $a(t)$, $\overline{u_{\text{ани}}^2}(t)$, $\Theta_p(t)$, $\alpha(t)$ within the studied temperature range correlate with literary data. The calculation of the Gruneisen parameter γ with increasing temperature was carried out by the method of the Indian physicist Banskir both for the group of ionic crystals and for each substance separately. Experimental values of γ with literary data are compared.

It is noticed the proportionality between $\overline{u_{\text{ани}}^2}(t)$ and $\alpha^2(t)$. Taking into account that $\Theta_p(T, V)$, for the universal generalizing measure of anharmonism, the value $\frac{d \ln \theta}{dT} = -n\gamma\beta$ was adopted, where n – is the dimensionless coefficient of proportionality, which turned out to be closer to 1, and not to 2, as it is for pure metals. This is due to the fact that for metals $\gamma \approx 2$.

Within the studied temperature range, the values $\frac{d \ln \theta}{dT}$ for crystals of the NaCl type range from $-2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ to $-3 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. For CsCl it is in the range from $-3,7 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ to $-4,2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

Key words: anharmonicity of thermal oscillations, mean square displacement of ions, characteristic temperature, Gruneisen parameter, Debye function, universal measure of anharmonicity, average and actual expansion coefficients, displacement of cations and anions.

Співставлення ангармонічних характеристик іонних кристалів

Я.І. Федішин¹, Д.І. Вадець², О.В. Гаращенко², О.Я. Романів³, Т.Я. Федішин¹, О.М. Вихрист¹

¹Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, м. Львів, Україна

²Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, Україна

³Житомирський державний технологічний університет, м. Житомир, Україна

Значення ангармонічних властивостей NaCl, KCl, KBr, KI, CsCl, отриманих високотемпературним рентгенографуванням на камері КРОС, співставляються між собою. Результати експериментів подаються в цифровому вигляді для температурної залежності параметра кристалічної ґратки $a(t)$, середнього і дійсного коефіцієнтів лінійного розширення $\alpha_p(t)$ та $\alpha_{дійсн.}(t)$; рентгенівської характеристичної температури $\Theta_p(T)$; середньоквадратичних динамічних зміщень гіпотетичних іонів, катіонів та аніонів $\overline{u_{д\text{гін}}^2}(t)$, $\overline{u_{д\text{кат}}^2}(t)$, $\overline{u_{д\text{ан}}^2}(t)$; параметра Грюнайзена γ для кожної речовини. Зміни параметра кристалічних ґраток описуються квадратичною залежністю від температури. Середні і дійсні коефіцієнти розширення кристалічних ґраток в межах досліджуваного інтервалу температур (від 293К до 573К–773К) описуються лінійною залежністю від температури. Результати дослідження показують, що найбільший внесок в ангармонізм теплових коливань ґратки дають коефіцієнти об'ємного розширення $\beta(T)$. За цим показником серед досліджуваних речовин типу NaCl найбільш ангармонічним виявився KI. Рентгенівські характеристичні температури описуються лінійними спадними співвідношеннями. При розрахунках $\overline{u_{д}^2}$ пропонується спрощена формула:

$$\overline{u_{д}^2} = \frac{9h^2T}{4\pi^2mk\theta_p^2} \times \psi(x) = \frac{9h^2T}{4\pi^2mk\theta_p^2} (1 + 0,0278x^2), \text{ де } h - \text{ стала Планка, } T - \text{ термодинамічна температура, } m - \text{ маса іона, } k - \text{ стала}$$

Больцмана, θ_p – рентгенівська характеристична температура, $x = \frac{\theta}{T}$, $\Phi(x)$ – функція Дебая, $\psi(x) = \left[\Phi(x) + \frac{x}{4} \right]$; 0,0278 – коефіцієнт пропорційності, за яким $\psi(x)$ розраховується при $\frac{\theta}{T} < 1$ з точністю до 0,01%.

Значення $a(t)$, $\overline{u_{д}^2}(t)$, $\Theta_p(t)$, $\alpha(t)$ в межах досліджуваного інтервалу температур корелюють з літературними даними. Розрахунок параметра Грюнайзена γ з підвищенням температури велись за методом індійського фізика Vansigir як для групи іонних кристалів, так і для кожної речовини окремо.

Порівнюються експериментальні значення γ з літературними даними. Помічена пропорційність між $\overline{u_{д}^2}(t)$ і $\alpha^2(t)$. Враховуючи, що

$\Theta_p(T, V)$, за універсальну узагальнюючу міру ангармонізму прийнята величина $\frac{d \ln \theta}{dT} = -n\gamma\beta$, де n – безрозмірний коефіцієнт пропорційності, який виявився рівним ближче до 1, а не до 2, як це є для чистих металів. Це пояснюється тим, що для металів $\gamma \approx 2$.

В межах досліджуваного інтервалу температур значення $\frac{d \ln \theta}{dT}$ для кристалів типу NaCl перебувають у межах від $-2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ до $-3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Для CsCl воно перебуває в межах від $-3,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ до $-4,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Ключові слова: ангармонізм теплових коливань, середньоквадратичні зміщення іонів, характеристична температура, параметр Грюнайзена, функція Дебая, універсальна міра ангармонізму, середні і дійсні коефіцієнти розширення, зміщення катіонів та аніонів.

Вступ

Прояв ангармонізму теплових коливань в кристалах виражається тепловим розширенням ґратки, температурною залежністю середньоквадратичних динамічних зміщень атомів $\overline{u_{д}^2}(t)$ від положень їх рівноваги, температурною залежністю рентгенівської характеристичної температури $\Theta_p(T)$, спадом інтенсивності інтерференційних ліній (hkl) тощо. Між цими ефектами існує певний зв'язок. На основі рентгенівських досліджень він частково висвітлювався в попередніх роботах (Mitra and Joshi, 1960; Geshko, 1968). Вробітовим (Vorobjov, 1968) висвітлені макроскопічні, теплові і оптичні характеристики іонних кристалів, отримані різними методами дослідження. Однак повторні і доповнені експериментальні дослідження не втрачають доцільності.

Матеріали і методи дослідження

Матеріалами дослідження вибрані класичні іонні гранецентровані (NaCl, KCl, KBr, KI) і

об'ємоцентровані (CsCl) кристали. Застосований високотемпературний рентгенографічний метод дослідження (Fedyshyn et al., 2016).

Вибрані іонні кристали мають різне співвідношення мас катіонів та аніонів. На основі аналізу спаду інтенсивностей інтерференційних ліній (hkl) кросограм з підвищенням температури в K_{α} залізного випромінення для KCl (620), для NaCl (440), для CsCl (410) та в K_{α} кобальтового випромінення для KBr (640) і для KI (642) розраховувалися температурні залежності характеристик кристалів. При аналізі інтенсивності ліній (hkl) враховувалися поправки на теплове дифузне розсіяння (ТДР) рентгенівських променів.

Результати та їх обговорення

Виявилось, що температурну залежність параметра кристалічної ґратки $a(t)$ в досліджуваному інтервалі температур (273–573–773 К) для вищезазначених кристалів можна виразити поліномом типу

$$a = a_{273\text{K}} [1 + \alpha_1(T-273) + \alpha_2(T-273)^2]$$

або

$$a = a_{0^{\circ}\text{C}}(1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2), \quad (1)$$

де T – термодинамічна температура за шкалою Кельвіна; $(T - 273) = t$, t – температура за шкалою Цельсія; a – параметр кристалічної ґратки; α_1 , α_2 – коефіцієнти пропорційності (коефіцієнти лінійного розширення) відповідно. Зокрема, в ангстремах температурна залежність $a(t)$ для досліджуваних кристалів виявилася рівною:

для NaCl $a = 5,6358 (1 + 37,88 \times 10^{-6}t + 17,51 \times 10^{-9}t^2)$;
 для KCl $a = 6,2873 (1 + 38,29 \times 10^{-6}t + 14,20 \times 10^{-9}t^2)$;
 для KBr $a = 6,5878 (1 + 40,02 \times 10^{-6}t + 2,89 \times 10^{-9}t^2)$;
 для KI $a = 7,0570 (1 + 46,72 \times 10^{-6}t + 0,39 \times 10^{-9}t^2)$;
 для CsCl $a = 4,1178 (1 + 48,17 \times 10^{-6}t + 16,19 \times 10^{-9}t^2)$.

Абсолютна похибка визначення a за кросограмами $\Delta a = \pm 0,0001 \text{ \AA}$. За даними залежності $a(t)$ розраховані середні коефіцієнти лінійного розширення кристалічної ґратки, як температурні зміни $\frac{da}{dt}$, віднесені до значення a при 0°C , тобто:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{da}{a_{0^{\circ}\text{C}} dt} = \alpha_1 + 2\alpha_2 t. \quad (2)$$

Значення $\alpha_{\text{ср}}$ відповідно рівні:

для NaCl $\alpha_{\text{ср}} = 37,88 \times 10^{-6} + 35,02 \times 10^{-9}t$;
 для KCl $\alpha_{\text{ср}} = 38,29 \times 10^{-6} + 28,40 \times 10^{-9}t$;
 для KBr $\alpha_{\text{ср}} = 40,02 \times 10^{-6} + 5,60 \times 10^{-9}t$;
 для KI $\alpha_{\text{ср}} = 46,72 \times 10^{-6} + 0,78 \times 10^{-9}t$;
 для CsCl $\alpha_{\text{ср}} = 48,17 \times 10^{-6} + 32,38 \times 10^{-9}t$.

Не менш важливими є значення дійсних коефіцієнтів лінійного розширення, як температурні зміни $\frac{da}{dt}$, віднесені до значення a при даній температурі, тобто

$$\alpha_{\text{дійсн.}} = \frac{da}{adt} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 t}{1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2}. \quad (3)$$

Значення $\alpha_{\text{дійсн.}}$ в межах досліджуваного інтервалу температур виявилися рівними:

для NaCl $\alpha_{\text{дійсн.}} = 3,799 \times 10^{-5} + 3,239 \times 10^{-8}t$;
 для KCl $\alpha_{\text{дійсн.}} = 3,836 \times 10^{-5} + 2,608 \times 10^{-8}t$;
 для KBr $\alpha_{\text{дійсн.}} = 4,003 \times 10^{-5} + 4,111 \times 10^{-9}t$;
 для KI $\alpha_{\text{дійсн.}} = 4,672 \times 10^{-5} - 1,366 \times 10^{-9}t$;
 для CsCl $\alpha_{\text{дійсн.}} = 4,820 \times 10^{-5} + 2,938 \times 10^{-8}t$.

За значеннями $\alpha_{\text{ср}}(t)$ і $\alpha_{\text{дійсн.}}(t)$ серед кристалів типу NaCl найбільш ангармонічним є KI, а найменш ангармонічним є NaCl. Зауважимо, що для KI з підвищенням температури $\alpha_{\text{дійсн.}}$ зменшується, оскільки $a(t)$ значно збільшується.

На основі аналізу спаду інтенсивності відповідних інтерференційних ліній (hkl) розраховані значення рентгенівських характеристичних температур $\Theta_p(T)$, які можна виразити за формулами типу:

$$\Theta_p(T) = \Theta_{273\text{K}}[1 - b(T - T_{273})],$$

$$\text{для NaCl } \overline{u_{\text{дгін}}^2}(t) = 5,2390 \times 10^{-22} + 1,9646 \times 10^{-24}t + 1,3595 \times 10^{-27}t^2;$$

$$\overline{u_{\text{дкат}}^2}(t) = 6,3480 \times 10^{-22} + 2,3762 \times 10^{-24}t + 1,6830 \times 10^{-27}t^2;$$

$$\overline{u_{\text{дан}}^2}(t) = 4,1170 \times 10^{-22} + 1,5310 \times 10^{-24}t + 1,0920 \times 10^{-27}t^2;$$

$$\text{для KCl } \overline{u_{\text{дгін}}^2}(t) = 5,7191 \times 10^{-22} + 2,1584 \times 10^{-24}t + 1,1903 \times 10^{-27}t^2;$$

$$\overline{u_{\text{дкат}}^2}(t) = 5,4394 \times 10^{-22} + 2,0528 \times 10^{-24}t + 1,1321 \times 10^{-27}t^2;$$

або

$$\Theta_p(t) = \Theta_{0^{\circ}\text{C}}(1 - bt), \quad (4)$$

Де b – лінійний коефіцієнт зменшення Θ_p з підвищенням температури. Абсолютна похибка визначення початкового значення Θ_p при кімнатній температурі становила $\Delta \Theta_p = \pm 5\text{K}$. Однак, зважаючи на незначні зміни $\Theta_p(T)$, в подальшому розрахунки велися з точністю $\Delta \Theta_p = \pm 0,1\text{K}$.

Значення $\Theta_p(t)$ в досліджуваному інтервалі температур можна виразити за співвідношеннями відповідно:

$$\text{для NaCl } \Theta_p(t) = 291,5 (1 - 0,238 \times 10^{-3}t);$$

$$\text{для KCl } \Theta_p(t) = 240,0 (1 - 0,199 \times 10^{-3}t);$$

$$\text{для KBr } \Theta_p(t) = 174,9 (1 - 0,266 \times 10^{-3}t);$$

$$\text{для KI } \Theta_p(t) = 130,8 (1 - 0,285 \times 10^{-3}t);$$

$$\text{для CsCl } \Theta_p(t) = 158,3 (1 - 0,370 \times 10^{-3}t).$$

За спадом $\Theta_p(t)$ з підвищенням температури найбільш ангармонічними кристалами з гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою виявився KI, а найменш – KCl.

На основі $\Theta_p(T)$ середньоквадратичні зміщення $\overline{u_{\text{д}}^2}(T)$ іонів від їх положень рівноваги знаходилися за формулою:

$$\overline{u_{\text{д}}^2} = \frac{9h^2T}{4\pi^2mk\theta_p^2} \times \left[\Phi(x) + \frac{x}{4} \right],$$

або

$$\overline{u_{\text{д}}^2} = \frac{9h^2T}{4\pi^2mk\theta_p^2} \times \psi(x), \quad (5)$$

де h – стала Планка, T – термодинамічна температура, m – маса певного іона, k – стала Больцмана, θ_p – рентгенівська характеристична температура, $x = \frac{\theta}{T}$, $\Phi(x)$ – функція Дебая, $\psi(x) = \left[\Phi(x) + \frac{x}{4} \right]$.

При $x = \frac{\theta}{T} < 1$ з точністю до 0,01% $\psi(x)$ можна визначити за співвідношенням:

$$\psi(x) = 1 + 0,0278x^2. \quad (6)$$

Залежно від зведеної (Fedyshyn and Vadets, 2017) маси гіпотетичного іона, або маси катіона, або маси аніона можна провести розділення $\overline{u_{\text{д}}^2}(t)$ катіона і аніона.

Значення $\overline{u_{\text{д}}^2}(t)$ в м^2 для гіпотетичного іона, катіона та аніона в досліджуваному інтервалі температур виявилися такими відповідно:

$$\overline{u_{дан}^2}(t) = 5,9986 \times 10^{-22} + 2,2639 \times 10^{-24} t + 1,2485 \times 10^{-27} t^2 ;$$

для KBr $\overline{u_{дгін}^2}(t) = 7,4921 \times 10^{-22} + 3,0890 \times 10^{-24} t + 1,8281 \times 10^{-27} t^2 ;$

$$\overline{u_{дкат}^2}(t) = 1,0061 \times 10^{-21} + 4,1483 \times 10^{-24} t + 2,4469 \times 10^{-27} t^2 ;$$

$$\overline{u_{дан}^2}(t) = 4,9231 \times 10^{-22} + 2,0298 \times 10^{-24} t + 1,1973 \times 10^{-27} t^2 ;$$

для KI $\overline{u_{дгін}^2}(t) = 1,1699 \times 10^{-21} + 4,9224 \times 10^{-24} t + 3,0517 \times 10^{-27} t^2 ;$

$$\overline{u_{дкат}^2}(t) = 1,7887 \times 10^{-21} + 7,5337 \times 10^{-24} t + 4,6659 \times 10^{-27} t^2 ;$$

$$\overline{u_{дан}^2}(t) = 5,5108 \times 10^{-22} + 2,3211 \times 10^{-24} t + 1,4375 \times 10^{-27} t^2 ;$$

для CsCl $\overline{u_{дгін}^2}(t) = 8,5866 \times 10^{-22} + 3,6516 \times 10^{-24} t + 3,3584 \times 10^{-27} t^2 ;$

$$\overline{u_{дкат}^2}(t) = 3,6164 \times 10^{-22} + 1,5379 \times 10^{-24} t + 1,3145 \times 10^{-27} t^2 ;$$

$$\overline{u_{дан}^2}(t) = 1,3557 \times 10^{-21} + 5,7654 \times 10^{-24} t + 5,3025 \times 10^{-27} t^2 .$$

За значеннями зміни $\overline{u_{д}^2}(t)$ найбільш ангармонічними кристалами з ГЦК-граткою є KI. Також виявилося, що між $\overline{u_{дгін}^2}(t)$, $\overline{u_{дкат}^2}(t)$, $\overline{u_{дан}^2}(t)$ та $\alpha_{ср}^2$ і $\alpha_{дійс}^2$ для досліджуваних кристалів існує пропорційне співвідношення.

Важливою характеристикою речовин є параметр Грюнайзена γ , який відображає специфіку спектра частот коливань гратки (Vorobjov, 1968).

Як відомо, в дебаєвському наближенні параметр Грюнайзена задається співвідношенням:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta}{d \ln V}, \quad (7)$$

де, V – молярний об'єм, θ – характеристична температура.

Інтегруючи (7), отримуємо:

$$\ln \theta = -\gamma \ln V + const. \quad (8)$$

За методом Банзігіра (Bansigir, 1968) за співвідношенням (8) можна визначити середнє γ для групи іонних кристалів, які мають однакову структуру і тип зв'язку частинок у кристалічній гратці. Характеристичну температуру θ найчастіше розраховують за відомою формулою Ліндемана:

$$\theta = C \sqrt{\frac{T_{пл}}{MV^{2/3}}}, \quad (9)$$

де, $T_{пл}$ – термодинамічна температура плавлення, M та V – маса і об'єм одного моля речовини відповідно. Коефіцієнт $C = 137$ є середнім значенням його величини для одно- і двовалентних металів, тому не очевидно, що він приймається таким же і для іонних кристалів.

Зважаючи на те, що в межах високотемпературного дослідження структура і тип зв'язку іонних кристалів не змінюється, ми у (8) використали θ_p . За тангенсом кута нахилу прямої (8) знаходили параметр Грюнайзена γ для кожної досліджуваної речовини окремо.

У таблиці 1 подані отримані та літературні значення γ . З табл. 1 видно, що спостерігається значна розбіжність у значеннях γ . Це пояснюється різною методикою розрахунку γ . Так, Воробйов (Воробйов, 1968) подає значення γ , отримані за експериментальними калориметричними даними, Лейбфрід та Людвіг (Lejbfriid, 1963; Lejbfriid and Ljudvig, 1963) – за теоретичними механіко-мікротепловими даними, Банзігір (Bansigir, 1968) – за теоретичними енергетичними та експериментальними даними.

Таблиця 1
Значення параметра Грюнайзена

Кристали	Літературні теоретичні і експериментальні значення								Експериментальні значення авторів
	Воробйов (1968: с. 236–239)	Лейбфрід (1963: с. 242)	Лейбфрід і Людвіг (1963: с. 170)	Теоретичні значення			Експериментальні значення		
				С.М. Kachhava, S.C. Saxena*	J.S. Dugdale, D.K.C. MacDonald*	S.S. Mitra, S.K. Joshi*	J.C. Slater*	С.М. Kachhava, S.C. Saxena*	
NaCl	1,59	1,61	2,25	2,34	2,61	1,68	1,62	1,74	1,82
KCl	1,46	1,54	1,85	2,49	2,16	1,83	1,60	1,60	1,55
KBr	1,50	1,68	1,98	2,53	2,20	1,87	1,68	1,58	2,28
KI	1,51	2,12	1,57	2,60	2,27	1,84	1,63	1,72	2,14
CsCl	–	1,90	1,90	–	–	–	–	–	2,48

*цитуються за (Bansigir, 1968).

За експериментальними даними авторів для кристалів з малою різницею мас катіонів і аніонів γ корелюють з експериментальними літературними даними,

але значно відрізняються для кристалів з великою різницею мас катіонів і аніонів. Виявилось, що в межах високотемпературного дослідження для певної

речовини γ не залежить від температури. Це свідчить про те, що структура і тип зв'язку між катіоном і аніоном в досліджуваному інтервалі температур не змінюється. При різних температурах за методом Vansigir автори отримували однакоє усереднене значення параметра Грюнайзена, але явно занижене, порівняно з літературними даними. Для отримання достовірного значення γ потрібно включити у дослідження ширший спектр різних речовин з однаковим структурним типом.

Жодна з вищезазначених окремо взятих характеристик не може бути універсальною мірою ангармонізму кристалів. Враховуючи, що Θ є функцією об'єму і температури, узагальнюючою універсальною мірою ангармонізму кристалів вважають величину $\frac{d \ln \theta}{dT}$, яка дорівнює (Mykhalchenko and Kushta, 1963):

$$\frac{d \ln \theta}{dT} = -n\gamma\beta, \quad (10)$$

де, n – безрозмірний коефіцієнт пропорційності, γ – параметр Грюнайзена, β – коефіцієнт об'ємного розширення кристалічної ґратки.

В досліджуваному інтервалі температур значення $\frac{d \ln \theta}{dT}$ перебувають у межах

для NaCl від $-2,385 \times 10^{-4}$ до $-2,745 \times 10^{-4}$ 1/К;
 для KCl від $-1,291 \times 10^{-4}$ до $-2,211 \times 10^{-4}$ 1/К;
 для KBr від $-2,659 \times 10^{-4}$ до $-2,889 \times 10^{-4}$ 1/К;
 для KI від $-2,855 \times 10^{-4}$ до $-3,122 \times 10^{-4}$ 1/К;
 для CsCl від $-3,699 \times 10^{-4}$ до $-4,161 \times 10^{-4}$ 1/К.

Серед досліджуваних речовин з ГЦК-ґраткою найбільш ангармонічним є KI. Значення коефіцієнтів n ближче до 1, а не до 2, як і для чистих металів. Це пояснюється значним вкладом коефіцієнта об'ємного розширення β в (10).

Висновки

В досліджуваному інтервалі температур значення $a(t)$, $a_{cp}(t)$, $a_{дійсн.}(t)$, $\Theta_p(t)$, $u_{дгп}^2(t)$, $u_{дкат}^2(t)$, $u_{дан}^2(t)$ для іонних кристалів корелюють з літературними даними. Для KI $a_{дійсн.}(t)$ з підвищенням температури дещо зменшується за рахунок значного зростання $a(t)$. Значення $a(t)$, $u_{дгп}^2(t)$, $u_{дкат}^2(t)$, $u_{дан}^2(t)$ мають квадратичну залежність від t . Однак $a_{cp}(t)$, $a_{дійсн.}(t)$ і $\Theta_p(t)$ – лінійну залежність.

Параметр Грюнайзена γ для іонних кристалів з незначною різницею мас катіонів і аніонів (NaCl, KCl) перебувають у межах літературних даних. Для іонних кристалів з великою різницею мас катіонів і аніонів значення γ перебуває у межах теоретичних даних, однак лежать вище експериментальних літературних даних.

Для досліджуваних іонних кристалів універсальна міра ангармонізму $\frac{d \ln \theta}{dT} = -n\gamma\beta$, за абсолютною величиною з підвищенням температури зростає за

рахунок збільшення коефіцієнта об'ємного розширення.

Значення параметрів Грюнайзена γ для кожної речовини різні, але з підвищенням температури не змінюються, що свідчить про незмінність структури і типу зв'язку між катіонами і аніонами. Коефіцієнт пропорційності n близький до одиниці, на відміну від металів, для яких $n \approx 2$.

Параметри γ для NaCl, KCl, KBr, KI, визначені із застосуванням методики Vansigir при різних температурах, мають однакові значення, але занижені результати порівняно із літературними даними. Для отримання достовірного значення γ потрібно включити у дослідження ширший спектр різних речовин з однаковим структурним типом. Для з'ясування причин розбіжності значень γ між отриманими нами та літературними даними необхідно провести дослідження на більш досконалії апаратурі.

References

- Bansigir, K.G. (1968). Evaluation of the Grüneisen Constant. *Journal of Applied Physics*. 39(8), 4024–4026. doi:10.1063/1.1656895
- Fedyshyn, Y.I., Vadets, D.I., & Fedyshyn, T.Y. (2016). High temperature, radiographic research of thermal properties of crystalline solids. *Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S.Z. Gzhytskyj*. 18, 2(68), 111–114 doi:10.15421/nvlvet6822
- Fedyshyn, Ya.I., & Vadets, D.I. (2017). Considerations to determine the mass of atoms (ions) of crystalline substance. *Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S.Z. Gzhytskyj*. 19(75), 40–44 doi:10.15421/nvlvet7508
- Geshko, E.I. (1968). Rentgenograficheskoe izuchenie angarnonicheskikh jeffektov i fazovyh perehodov v nekotoryh me-tallah i ionnyh kristalah. [Kandidatskaja dissertacija]. Chernovcy: Chernovickij gos. un-t, kafedra rentgeno-metalofiziki, 148 (in Russian).
- Lejbfrid, G. (1963). Mikroskopicheskaja teorija mehanicheskikh i teplovyh svojstv kristallov. M.-L.: Gos. izd. fiziko-matematicheskoy literatury (in Russian).
- Lejbfrid, G., & Ljudvig, V. (1963). Teorija angarnonicheskikh jeffektov v kristallah. M.: Izd. inostrannoj literatury (in Russian).
- Mitra, S.S., & Joshi, S.K. (1960). Infrared Eigen frequency and Debye Θ of ionic crystals. *Physica*. 26(4), 284–288 doi: 10.1016/0031-8914(60)90024-0
- Mykhalchenko, V.P., & Kushta, H.P. (1963). Vyznachennia staloi Hriunaizena 12%-noho khromystoho ferytu renthenohrafichnym metodom. *UFZh*. 8(7), 779–786 (in Ukrainian).
- Vorobjov, A.A. (1968). Mehanicheskie i teplovyje svojstva shhelochno-galoidnyh kristallov. M.: Vysshaja shkola (in Russian).