

55
А-46



Физический факультет

На правах рукописи.

Андреева Марина Алексеевна

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА БРЭГГОВСКИХ МАКСИМУМОВ
В МЕССБАУЭРОГРАФИИ.

(01.04.07 - физика твердого тела)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1973

53
А 46

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела
физического факультета МГУ

Научные руководители - профессор, доктор физико-математических наук Г.С.Еданов,
ст.научный сотрудник, доктор физико-математических наук Р.Н.Кузьмин.

Официальные оппоненты - член-корреспондент АН СССР,
доктор физико-математических наук
Б.К.Вайнштейн,
ст. научный сотрудник, кандидат физико-математических наук Б.А.Комиссарова.

Оппонирующая организация - физико-химический институт им.
Л.Я.Карпова.

Автореферат разослан " _____ 1973 г.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета. Отзывы на автореферат (2 заверенных экземпляра) просим присылать по адресу: Москва, В-234, Ленинские горы, физический факультет МГУ.

Защита диссертации состоится " _____ 1973 г.
на заседании секции №1 Ученого Совета отделения физики твердого тела физического факультета МГУ по адресу: Москва, Ленинские горы, физический факультет МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Ученый секретарь
кандидат физико-математических наук

/ Г.П.Ревкович /

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в исследовании явлений рассеяния и дифракции резонансных гамма-квантов кристаллами. Вопрос о структурных приложениях мессбауэровской дифракции первоначально решался в плане использования достоинств резонансной методики для решения проблемы фаз в структурном анализе, которая и определила возникновение нового дифракционного метода исследования структуры кристаллов - мессбауэрографии /1/. Этим методом уже начаты прямые кристалло-структурные исследования / 2,3/.

Другое направление в мессбауэрографии связано со сверхтонкими расщеплениями резонансных уровней ядер в кристалле, изучением сверхтонкой структуры дифракционных мессбауэровских спектров. Уже первые работы в этом направлении показали возможность приложения мессбауэрографии к определению магнитной структуры и ориентаций электрических градиентов в решетке /4-7/. Однако, систематического рассмотрения сверхтонкой структуры брегговских максимумов в гамма-резонансной дифракции не проводилось, и исследованы далеко не все возможности мессбауэрографии в этом направлении.

В диссертации была поставлена задача в рамках кинематической теории дифракции последовательно рассмотреть формирование сверхтонкой структуры мессбауэровских дифракционных спектров (МДС) в случае, когда резонансные уровни ядер в кристалле расщеплены различными сверхтонкими взаимодействиями, и определить, какую структурную информацию они содержат.

1-1036

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Диссертация состоит из трех глав, введения, выводов и списка цитируемой литературы (195 работ) и содержит 102 страницы текста с рисунками и таблицами.

Первая глава носит обзорный характер и состоит из двух параграфов, в первом из которых содержится краткий обзор существующих экспериментальных и теоретических работ по мессбауэровской дифракции. Во втором параграфе первой главы рассматривается основная особенность разрешенных переходов между отдельными сверхтонкими подуровнями, а именно: их поляризационные свойства; рассмотрен также вопрос о зависимости интенсивности и поляризации отдельных мессбауэровских компонент от ориентации осей сверхтонких взаимодействий.

В двух последующих главах развита теория формирования сверхтонкой структуры брагговских максимумов ядерного резонансного рассеяния и проведены конкретные расчеты МДС для реальных структур: $FeSn$ (комбинированное взаимодействие на ядрах Fe^{57}), теллура (аксиально несимметричный ГЭП на ядрах Te^{125}), $DyCo_5$ (комбинированное, аксиально симметричное взаимодействие на ядрах Dy^{161}).

Процесс ядерного резонансного рассеяния можно рассматривать как два последовательных события - поглощение и последующее испускание, поэтому во временном представлении амплитуду рассеяния на резонансном ядре, усредненную по начальным спиновым состояниям, можно представить в виде:

$$f(t) = \frac{1}{2I_0+1} \sum_{m_i, m_a, m_g, m_g} \langle m_i | \Lambda_0^\dagger(t) | m_g \rangle \langle m_g | \hat{\mathcal{H}}_2 | m_g \rangle \cdot \langle m_g | \Lambda_1(t) | m_a \rangle \langle m_a | \hat{\mathcal{H}}_1 | m_i \rangle \quad (I)$$

где гамильтонианы $\hat{\mathcal{H}}_1$ и $\hat{\mathcal{H}}_2$ описывают взаимодействие ядра с полем излучения в основном и возбужденном состояниях соответственно; $\Lambda_0(t)$ и $\Lambda_1(t)$ - эволюционные операторы, описывающие возмущение резонансных уровней сверхтонкими взаимодействиями, которым соответствуют гамильтонианы \hat{H}_1 и \hat{H}_2 для основного и возбужденного состояний ядра; m_i, m_g - магнитные квантовые числа основного состояния, имеющего спин I_0 ; m_a, m_g - возбужденного (спин I_1).

Исходя из (I), общая формула для амплитуды когерентного резонансного рассеяния на одном мессбауэровском ядре при наличии статических сверхтонких взаимодействий получена в виде:

$$f_{\text{коз}}(E_{\kappa_0}, \vec{k}_0, \vec{k}_f, \beta_j) \equiv f_{N_j} = \frac{\Gamma_i}{2(2I_0+1)} \sum_{n, \kappa} \frac{1}{E_{\kappa_0} - E_{R(n, \kappa)} + i\frac{\Gamma}{2}} \cdot \sum_{m_i, m_g, m_a, m_g} \langle \kappa | m_i \rangle^* \langle \kappa | m_g \rangle \langle n | m_a \rangle^* \langle n | m_a \rangle \cdot \sum_{L, \mu, \pi, M} \langle 0 \sigma_0 | L M \pi \rangle^* \mathcal{D}_{\mu M}^L(\beta_j \rightarrow \kappa_0) \langle I_0 m_i L \mu | I_1 m_a \rangle \langle I_1 L \pi | I_0 \rangle \cdot \sum_{L', \mu', \pi', M'} \langle 0 \sigma_f | L' M' \pi' \rangle \mathcal{D}_{\mu' M'}^{L'}(\beta_j \rightarrow \vec{k}_f) \langle I_0 m_g L' \mu' | I_1 m_g \rangle \langle I_0 L' \pi' | I_1 \rangle$$

- где $\langle \kappa | m_i \rangle, \langle \kappa | m_g \rangle, \langle n | m_a \rangle$ и $\langle n | m_g \rangle$ - элементы унитарных матриц, диагонализующих гамильтонианы сверхтонких взаимодействий в основном и возбужденном состояниях ядра;

$\langle 0 \sigma_0 | L M \pi \rangle$ и $\langle 0 \sigma_f | L' M' \pi' \rangle$ - коэффициенты раз-

ложения плоской волны по сферическим в системе отсчета, связанной с направлением распространения гамма-кванта: \vec{k}_0 - падающего, \vec{k}_p - рассеянного; D_{LM}^L и $D_{L'M'}^{L'}$ - элементы унитарной матрицы вращения, описывающей преобразование собственных функций углового момента из произвольной системы z_j , которую мы связываем с осями сверхтонких взаимодействий, в систему, связанную с \vec{k}_0 или \vec{k}_p ; $\langle I_0 m_0 L M | I_1 m_1 \rangle$ и $\langle I_0 m_0 L' M' | I_1 m_1 \rangle$ - коэффициенты векторного сложения Клебша-Гордона; $\langle I_1 || L || I_0 \rangle$ и $\langle I_0 || L' || I_1 \rangle$ - приведенные матричные элементы скалярного оператора, характеризующие вероятность ядерного перехода заданной мультипольности /8,9/.

В диссертации приведены явные выражения для коэффициентов $\langle 00_0 | L M \rangle$ и $\langle 00_p | L' M' \rangle$ в случае чистых мультиполей, а также величины $D_{LM}^L(z_j \rightarrow \vec{k}_0) \langle I_0 m_0 L M | I_1 m_1 \rangle$ и $D_{L'M'}^{L'}(z_j \rightarrow \vec{k}_p) \langle I_0 m_0 L' M' | I_1 m_1 \rangle$, определяющие процессы поглощения и испускания между определенными магнитными подуровнями для случая $I_0 = 1/2$, $I_1 = 3/2$, $L = 1$.

Формула (2) фактически выражает две различные амплитуды: для рассеяния право-кругополяризованных ($M = +1$) и лево-кругополяризованных ($M = -1$) волн; каждая из этих амплитуд представляет рассеянную волну в виде когерентной суммы волн двух круговых поляризаций ($M' = \pm 1$). В случае произвольной поляризации падающего излучения амплитуды (2) являются базисными функциями, частично когерентная суперпозиция которых определяет рассеянную волну /10/.

В диссертации рассмотрены конкретные случаи сверхтонких взаимодействий и приведены явные выражения угловых и энергетических зависимостей амплитуды когерентного резонансного рассеяния для случая $I_0 = 1/2$, $I_1 = 3/2$, $L = 1$, причем в случае комбинированного взаимодействия для конкретности выбран случай, когда главная ось аксиально симметричного ГЭП перпендикулярна направлению эффективного магнитного поля на ядре $\vec{H}_{\text{эфф}}$. Заметим, что в случае магнитного взаимодействия формула (2) полностью соответствует амплитуде когерентного рассеяния, приведенной в ранней работе Трамеля /11/.

Угловая зависимость амплитуды рассеяния (2) определена относительно осей сверхтонкого взаимодействия: углы α, β в этой системе определяют направление падающего гамма-кванта \vec{k}_0 , а α', β' - рассеянного \vec{k}_p . Для дифракции в кристалле геометрия рассеяния определяется брегговским углом θ_{hkl} ($\vec{k}_0 \hat{=} \vec{k}_p = 2 \theta_{hkl}$) и углом Φ , определяющим ориентацию монокристалла относительно падающего луча (при фиксированном направлении нормали к отражающей плоскости). Переход в (2) к кристаллографическому базису диктуется практической необходимостью. Во-первых, при рассмотрении дифракции на поликристаллах параметры МДС необходимо усреднять именно по углу Φ , поэтому зависимость от Φ требуется выразить в явном виде. Во-вторых, при рассмотрении сложных кристаллических и магнитных структур ориентация осей сверхтонких взаимодействий на различных мессбауэровских ядрах в элементарной ячейке может оказаться различной, и поэто-

му при сложении амплитуд от различных ядер необходимо перейти к общей системе отсчета. Естественно связать такую систему именно с кристаллографическими осями, тем более, что симметричные представления играют существенную роль в определении ориентации осей сверхтонких взаимодействий. Угловые преобразования для перехода от α, β и α', β' к $\psi, \theta_{hkl}, \tilde{N}_{hkl}$ представлены в диссертации в виде, пригодном к программированию для ЭВМ.

Следующим этапом в рассмотрении сверхтонкой структуры брэгговских максимумов ядерной дифракции является построение структурной амплитуды ядерного рассеяния:

$$F_N(hkl) = \sum_{j=1}^n f_{Nj} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3)$$

где (x_j, y_j, z_j) - координаты мессбауэровских ядер, занимающих n положений в элементарной ячейке. Резонансные энергии различных ядер в элементарной ячейке вследствие неодинаковых в общем случае расщеплений ядерных уровней или различных изомерных сдвигов перекрываются только частично. Таким образом, суммирование в (3) для различных энергий падающего излучения распространяется на различное число членов: $n = n(E_\nu)$. Если для некоторого значения энергии в резонансном условии находится только одно мессбауэровское ядро в элементарной ячейке, то для этого значения энергии сумма (3) будет состоять только из одного члена, то есть $F_N(hkl) = f_{N'}$. Точно также, когда эффективные поля на всех мессбауэровских ядрах в элементарной ячейке одинаковы

по величине и направлению, то

$$F_N(hkl) = f_N \sum_{j=1}^n e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4)$$

и, следовательно, геометрический множитель $\sum_{j=1}^n e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ не влияет на мессбауэровский дифракционный спектр, его параметры полностью определяются f_N .

Амплитуда (2) и, следовательно, структурная амплитуда ядерного рассеяния (3) представляют собой комплексные двумерные векторы. В диссертации проводится параметризация комплексных двумерных векторов, непосредственно характеризующая сверхтонкую структуру и поляризацию МДС. Вводятся следующие параметры рассеянного излучения: интенсивность I , эллиптичность как отношение осей эллипса поляризации $t_{\rho\omega} = \frac{b}{a}$, азимут главной оси эллипса поляризации λ и начальная фаза рассеяния δ . Приведены формулы, позволяющие вычислять эти величины в различных случаях; вычислены параметры сверхтонкой структуры "магнитного" дифракционного спектра для $I_0 = I/2, I_1 = 3/2, L = I$.

Введенная параметризация позволяет также исследовать особенности построения структурной амплитуды ядерного рассеяния в случае сложных электрических и магнитных структур, когда сверхтонкие поля на мессбауэровских ядрах в различных положениях в элементарной ячейке различны. В этом случае для перекрывающихся резонансов амплитуды волн, рассеянных в заданном дифракционном направлении различными ядрами, различаются не только по абсолютной величине, как это факти-

чески имеет место в случае рентгеновской дифракции, но и в состоянии поляризации, а также начальными фазами. Структурная амплитуда в этом случае представляет сумму неколлинеарных в указанном смысле комплексных двумерных амплитуд, а результат сложения описывается общей теорией интерференции волн различной поляризации. В частности, интенсивность суммарной волны зависит от подобия поляризаций складывающихся волн и определяется не только пространственным сдвигом фаз, но и дополнительным поляризационным фазовым сдвигом, который связан с "разложением" волны одной поляризации - падающей волны - на различно поляризованные волны - рассеянные различными ядрами /10/. Поляризация суммарной волны определяется в диссертации с помощью наглядного представления поляризаций на сфере Пуанкаре. Для иллюстрации вычислены интенсивность и поляризация компонент МДС для случая антиферромагнитной ячейки, содержащей два мессбауэровских ядра, эффективные магнитные поля на которых одинаковы по величине, но антипараллельны.

Таким образом, проведенный во второй главе анализ формирования сверхтонкой структуры брегговских максимумов ядерной дифракции позволяет отчетливо проследить основные физические особенности процесса мессбауэровской дифракции при наличии сверхтонких взаимодействий, выяснить причины возникновения сверхструктурных, "магнитных" или "квадрупольных" максимумов, а также сделать важный вывод о возможности получения прямой информации о расположении ядер в атомен-

тарной ячейке из параметров МДС. Кроме того, переопределение угловой зависимости амплитуды рассеяния относительно углов, задающих геометрию рассеяния, позволяет непосредственно оценить изменение параметров МДС при усреднении их в случае дифракции на поликристаллах. Одновременно, в результате проведенного рассмотрения получен рабочий метод расчета параметров МДС /12/, эффективность которого проверена конкретными расчетами.

FeSn. Это соединение было рассмотрено в связи с тем,

что методом нейтрографии вопрос о магнитной структуре антиферромагнетика $FeSn$ не был решен окончательно: для упорядочения магнитных моментов $\vec{\mu}_{Fe}$ было предложено два направления в базисной плоскости $[100]$ и $[210]$ /13/. Нами были проведены оценки различия параметров МДС для двух моделей магнитного упорядочения. Рассматривались структурные и сверхструктурные (с полуцелым ℓ) максимумы ядерной дифракции, отвечающие удвоению магнитного периода по оси \vec{c} . Было выяснено, что в сверхструк-

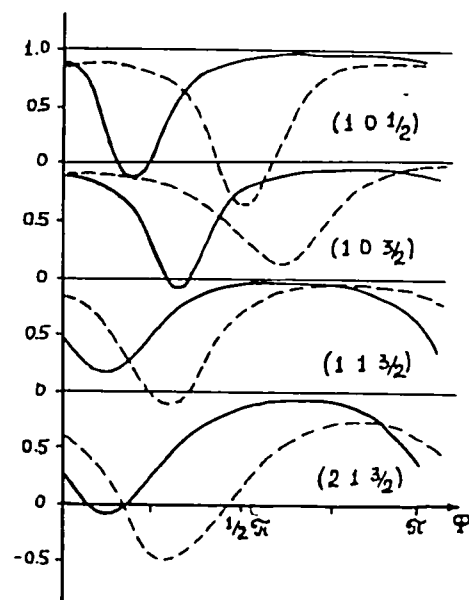


Рис. I.

— $\vec{\mu}_{Fe} \parallel [100]$
 --- $\vec{\mu}_{Fe} \parallel [210]$

турных максимумах отличны от нуля четыре компонента МДС, соотношение между интенсивностями которых не зависит от направления упорядочения $\vec{\mu}_{Fe}$. Однако, информация относительно ориентации $\vec{\mu}_{Fe}$ содержит поляризация компонент МДС в этих максимумах. На рис.1 представлена эллиптичность компонент МДС (в функции ориентации монокристалла) для двух предполагаемых направлений магнитного упорядочения. Для структурных максимумов ^X) проведены оценки интенсивностей компонент МДС как для монокристаллов, так и для поликристаллов. Оказалось, что даже в случае поликристаллов рассчитанные для двух моделей магнитного упорядочения относительные интенсивности различаются более чем на 40%, причем максимальное различие имеет место для случая сопоставимых величин магнитного и квадрупольного взаимодействий.

Te. Интересно, что ориентация осей ГЭП на ядрах Te является спиральной в соответствии с кристаллической структурой теллура, так что на всех трех ядрах в элементарной ячейке ориентация осей ГЭП оказывается различной. Нами была рассмотрена чувствительность параметров МДС теллура к изменению ориентации осей ГЭП, изменению расположения атомов в ячейке, а также параметра асимметрии ГЭП $\frac{1}{2}$. Наиболее интересный вид зависимости был получен для асимметрии квадрупольных компонент в функции угла между главной осью ГЭП и осью \vec{c} кристалла - рис.2. Для теллура представляется

^X) Эти максимумы рассматривались в высоких порядках отражения, чтобы оправдать пренебрежение релеевским рассеянием.

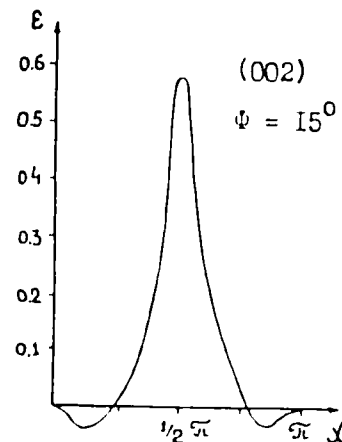


Рис.2

также возможность оценить интенсивности "квадрупольных" максимумов мессбауэровской дифракции ^X) по сравнению с обычными. В частности, было установлено, что квадрупольные максимумы типа $(003n+1)$ приблизительно на порядок слабее структурных максимумов типа $(003n)$. Наконец, на примере этого соединения был проиллюстрирован вопрос о возможности получения прямой структурной информации из параметров

МДС. На рис.3 представлено изменение асимметрии квадрупольных компонент $\epsilon = \frac{I(11) - I(21)}{I(11) + I(21)}$ (1) и их эллиптичности $\sin 2\omega$ (2,3) - в зависимости от изменения структурного параметра u , определяющего диаметр спирали из атомов Te, в отражении (880) , для $\psi = 15^\circ$. Из рисунка видно, что незначительное изменение u вблизи истинного значения 0,265 приводит к изменению знака асимметрии квадрупольных компонент. Приведенные результаты расчетов для Te свидетельствуют о том, что методом мессбауэрографии можно с высокой точно-

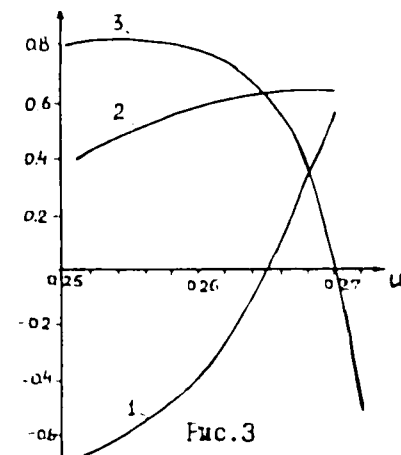


Рис.3

^X) "Квадрупольные" максимумы для Te уже обнаружены экспериментально /14/.

стью определить параметры сверхтонких взаимодействий, их угловую структуру, а также исследовать кристаллическую структуру.

Dy Co₅. В работе /15/ было высказано предположение о возможности неколлинеарного упорядочения подрешеток Dy и Co. Исследование параметров МДС, очевидно, позволяет определить направление магнитного упорядочения подрешетки Dy. Нами были оценены изменения относительных интенсивностей компонент МДС в зависимости от ориентации магнитных моментов

$\vec{\mu}_{Dy}$ в случае поликристалла. Было выяснено, что относительные интенсивности I₆-компонентного спектра Dy¹⁶¹ (переход $5/2 \xrightarrow{E1} 5/2$) определяются

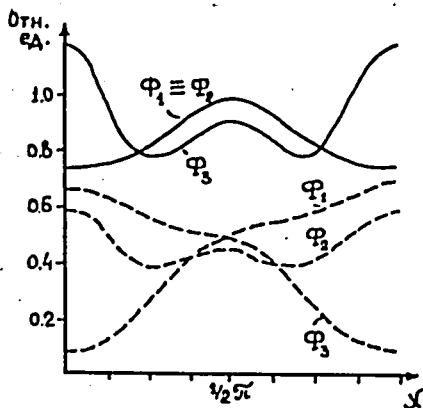


Рис. 4

тремя угловыми функциями Φ_1, Φ_2, Φ_3 . На рис.4 представлены усредненные для поликристалла зависимости этих функций от угла, образуемого магнитными моментами $\vec{\mu}_{Dy}$ с осью \vec{c} кристалла. Из графиков непосредственно следует, что исследование на поликристаллах

может оказаться достаточным для установления направления магнитного упорядочения подрешетки Dy рассматриваемым методом.

Результаты расчетов для реальных структур представлены в диссертации в виде таблиц и графиков.

Центральная научная
библиотека
Института наук Киргизской ССР

Основные результаты работы доложены на научной конференции "Ломоносовские чтения", посвященной 50-летию образования СССР (тезисы докладов, стр.38, изд-во МГУ, 1972г.) и опубликованы в работах / 6, 7, 12 /.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. G.S.Zhdanov, R.N.Kuz'min, Acta Cryst., B24, 10 (1968)
2. F.Parak, R.L.Mössbauer et al., Z.Phys., 244, 456 (1971)
3. F.Parak, R.L.Mössbauer, //Hoppe, Berichte der Bunsen Gesells. f. phys.chem., 74, 1207 (1971)
4. В.А.Беляков, К.М.Айвазян, Письма ЕЭФ 7, 477 (1968)
5. Ю.М.Айвазян, В.А.Беляков, ЕЭФ 56, 346 (1969)
6. М.А.Андреева, Р.Н.Кузьмин, ДАН СССР 185, 1282 (1969)
7. М.А.Андреева, Р.Н.Кузьмин, Кристаллография 14, 708 (1969)
8. J. Spectroscopy, ed. by K.Siegban, v.2, Amsterdam, 1968.
9. M.E.Rose, Multipole Fields, New York, 1955.
10. S.Pancharatnam, Proc.Ind.Acad.Sci., A44, 391 (1956)
11. G.T.Trammell, Phys.Rev., 126, 1045 (1962)
12. М.А.Андреева, Р.Н.Кузьмин "Расчет мессбауэровских дифракционных спектров", рукопись депонирована ВИНТИ АН СССР, регистр.№ 4776-72, деп. от 29.8.72 г.
13. K. Yamaguchi, H.atanabe, J.Phys.Soc.Japan, 22, 1211 (1967)
14. В.С.Засимов, Р.Н.Кузьмин, А.Л.Александров, А.Н.Фиров Письма ЕЭФ 15, 394 (1972)
15. I.Nowik, J.H.wernick, Phys.Rev., 140A, 131 (1965)

ПОДП. К ПЕЧАТИ 4/1-73 г. Л-54008 ф.60x90/16
ФНЗ.П.Л. 0,75. ЗАКАЗ 1036. ТИРАЖ 200.

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП7 ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОР

