УДК 539.172.3:539.2

А. В. Колпаков
Е. Н. Овчинникова
Р. Н. Кузьмин

ВОЗНИКНОВЕНИЕ МАКСИМУМОВ КОМБИНИРОВАННОГО ТИПА В МЁССБАУЭРОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

В работе обсуждается возникновение дифракционных максимумов комбинированного типа в том случае, когда рассеивающая система находится в полях нескольких воздействий различной симметрии. Рассмотрены комбинированные максимумы, возникающие при дифракции мёссбауэровского излучения в структуре RFe_2.

В настоящей работе обсуждается возникновение брэгговских максимумов в мёссбауэровской дифракционной картине, обусловленных комбинированным сверхтонким взаимодействием (СТВ) на ядрах мёссбауэровских атомов в кристалле.

Как известно, присутствие магнитного поля или градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах атомов мёссбауэровского изотопа ведет к появлению зависимости амплитуды резонансного рассеяния γ-квантов от углов между волновыми векторами падающего и рассеянного излучения и направлением магнитного поля или осями тензора ГЭП, а также от поляризации излучения. При этом, как показано впервые в работах [1, 2], в мёссбауэровской дифракции должны возникать специфические магнитные или электрические квадрупольные максимумы, первые из которых в известной мере аналогичны магнитным максимумам, возникающим при рассеянии нейтронов на магнитоупорядоченных структурах, а вторые не имеют аналогий в других методах. Магнитные максимумы впервые наблюдались экспериментально при дифракции на кристалле гематита [3], а электрические квадрупольные — на кристаллах нитропруссида натрия и теллура [4, 5]. Эти и последующие исследования показали, что резонансное рассеяния излучение на ядрах мёссбауэровских изотопов в присутствии сверхтонких взаимодействий позволяет определять электрическую и магнитную структуры кристаллов [6, 7].

Ниже мы покажем, что в случае комбинированного СТВ (когда на ядрах атомов мёссбауэровского изотопа одновременно присутствуют магнитное поле и тензор ГЭП) в дифракционных спектрах присутствуют максимумы, запрещенные законами погасаний при дифракции в присутствии только магнитного поля или только электрического квадрупольного взаимодействия. Причина появления комбинированных дифракционных максимумов состоит в том, что если направления магнитного поля и ось z аксиально-симметричного тензора ГЭП на ядре не совпадают или тензор неосесимметричен, то гамильтонианы СТВ не диагонализуются одновременно [8], и поэтому дифракционная картина не является аддитивным наложением дифракционных картин магнитного и электрического квадрупольного рассеяний. Для того чтобы обнаружить комбинированные дифракционные максимумы, необходимо найти отражение, которое отсутствовало бы одновременно в

магнитной и электрической квадрупольной дифракционной картинах. Ниже мы обратимся к рассмотрению конкретной структуры RFe_2 (R = Pu, Np, U, Zr, Tm).

Указанные соединения имеют структуру решетки фазы Лавеса типа $MgCu_2$. Пространственная группа симметрии — $Fd\,3m$. Атомы железа занимают частные положения 16 (d) с собственной симметрией $\bar{3}m$. На ядрах Fe^{57} присутствуют аксиально-симметричные тензоры ГЭП, оси z которых направлены вдоль осей третьего порядка <111>, и магнитное поле **H**, направленное вдоль оси [111] [9, 10]. В рентгеновской дифракции согласно законам погасаний отсутствуют отражения с индексами hhl ($h+l=2n$); okl (k, $l=2n$, $k+l=4n$).

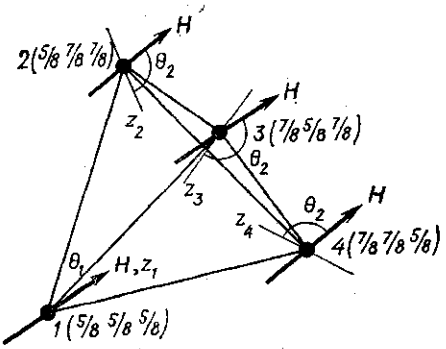

Рис. 1. Направление вектора магнитного поля **H** и осей z тензора градиента электрического поля на ядрах атомов Fe в структуре RFe_2

Ниже мы рассмотрим погасания, соответствующие мёссбауэровской дифракции на указанных структурах. При этом вначале будут выписаны законы погасаний, соответствующие магнитному и электрическому квадрупольному взаимодействиям по отдельности, как если бы они были аддитивны.

Так как магнитные поля на всех ядрах железа направлены одинаково (рис. 1), то амплитуды рассеяния этих ядер равны между собой и законы погасаний, отвечающие магнитной симметрии кристалла, совпадают с рентгеновскими.

Так как оси тензоров ГЭП на ядрах 1, 2, 3, 4 (рис. 1) ориентированы по-разному по отношению к осям кристалла, то амплитуды рассеяния этих ядер не равны между собой. Это приводит к возникновению квадрупольных максимумов, для которых структурная амплитуда равна

$$E(hkl) = (1 + e^{2\pi i(k+l)/2} + e^{2\pi i\frac{(h+k)}{2}} + e^{2\pi i\frac{(h+l)}{2}})\,[f_1 e^{2\pi i\frac{(5h+5k+5l)}{8}} + f_2 e^{2\pi i\frac{(5h+7k+7l)}{8}} + f_3 e^{2\pi i\frac{(7h+5k+7l)}{8}} + f_4 e^{2\pi i\frac{(7h+7k+5l)}{8}}], \quad (1)$$

где f_1 — амплитуда рассеяния ядра 1, на котором главная ось тензора ГЭП ориентирована по оси [111] и т. д.:

$$f_1 = f_{[111]},\quad f_2 = f_{[\bar{1}\bar{1}1]},\quad f_3 = f_{[\bar{1}1\bar{1}]},\quad f_4 = f_{[11\bar{1}]}.$$

Используя выражение (1) для амплитуды $F(hkl)$, можно установить, какие из погасаний снимаются при дифракции излучения на решетке ГЭП. Структурная амплитуда отражения $0k0$ ($h00$, $00l$), отсутствующего в рентгеновской дифракционной картине и при магнитном рассеянии для $k(h, l)=2n$, согласно (1) имеет вид

$$F(0k0)|_{k=2n} = 4i(f_1 - f_2 + f_3 - f_4). \quad (2)$$

В присутствии аксиально-симметричного тензора ГЭП на ядрах атомов Fe^{57} брэгговский максимум состоит из двух линий, соответствующих переходам между подуровнями сверхтонкой структуры $1/2 \to 3/2 \to 1/2$ и $1/2 \to 1/2 \to 1/2$. Амплитуды когерентного резонансного рассеяния

для этих переходов равны (выражения для амплитуд рассеяния приведены в работах [11, 12])

$$f_{\pm1\pm1}^{3/2\to1/2}\sim\Big[\sum_m D_{1m}(\zeta\to N)\,D_{m\pm1}(N\to k_f)\Big]\Big[\sum_{m'} D_{1m'}(\zeta\to N)\,D_{m'\pm1}(N\to k_0)\Big]^*+$$

$$+\Big[\sum_n D_{-1n}(\zeta\to N)\,D_{n\pm1}(N\to k_f)\Big]\Big[\sum_{n'} D_{-1n'}(\zeta\to N)\,D_{n'\pm1}(N\to k_0)\Big]^*,$$

$$f_{\pm1\pm1}^{1/2\to1/2}\sim\frac{1}{3}f_{\pm1\pm1}^{3/2\to1/2}+\frac{4}{3}\Big[\sum_m D_{0m}(\zeta\to N)\,D_{m+1}(N\to k_f)\Big]\times$$

$$\times\Big[\sum_{m'} D_{0m'}(\zeta\to N)\,D_{m'\pm1}(N\to k_0)\Big]^*, \qquad (3)$$

где $\zeta\to N$ — набор углов Эйлера, соответствующих повороту осей СТВ к кристаллографическим осям, а углы Эйлера $N\to k$ описывают поворот осей кристалла к осям, связанным с волновым вектором. В структуре RFe_2 углы $\zeta\to N$, описывающие поворот осей тензоров ГЭП на ядрах 1—4, равны соответственно 0 $3\pi/4$ $5\pi/4$, 0 $\pi/4$, $3\pi/4$, 0 $\pi/4$ $7\pi/4$, 0 $3\pi/4$ $5\pi/4$.

Структурная амплитуда (2) может обратиться в нуль при условии, что амплитуды f_i попарно равны. Подставляя значения углов $\zeta\to N$ в (3), находим, что требуемые соотношения выполняются только для амплитуд перехода $^1/_2\to{}^3/_2\to{}^1/_2$:

$$f_{mm}^{3/2\to1/2}(1)=f_{mm}^{3/2\to1/2}(4),\quad f_{mm}^{3/2\to1/2}(2)=f_{mm}^{3/2\to1/2}(3).$$

Отсюда следует, что если энергия резонансных γ-квантов совпадает с энергией мёссбауэровского перехода $^1/_2\to{}^3/_2$, то в дифракционной картине, соответствующей рассеянию на квадрупольной структуре кристалла, отсутствуют брэгговские максимумы с индексами $0k0$ ($h00$, $00l$), для которых $k(h, l)=2n$.

В соединениях RFe_2 на ядрах Fe^{57} согласно данным [9, 10] существует комбинированное взаимодействие. Ось z на ядрах 2, 3, 4 составляет с направлением вектора магнитного поля **H** угол $\theta_2=70°32'$, а на ядре 1—$\theta_1=0°$. Поэтому вид расщепления уровней ядер 2, 3, 4 и 1 различен. Если при этом расстояние между уровнями $^3/_2$ или $-^3/_2$ ядер 2, 3, 4 и 1 $E_{\pm3/2}(\theta_2)-E_{\pm3/2}(\theta_1)$ больше ширины линии Г, то условия резонанса для этих ядер не выполняются одновременно. Такая ситуация существует в случае перехода $^1/_2\to{}^3/_2\to{}^1/_2$ в соединениях $PuFe_2$, UFe_2, $ZrFe_2$. Для перехода $-^1/_2\to-^3/_2\to-^1/_2$ выполняется обратное неравенство $E_{-3/2}(\theta_2)-E_{-3/2}(\theta_1)<\Gamma$, и все ядра дают вклад в рассеяние. Можно показать, однако, что даже в последнем случае амплитуды рассеяния ядер 1 и 4 не равны между собой, поэтому амплитуда (2) в переходах $^1/_2\to{}^3/_2\to{}^1/_2$ и $-^1/_2\to-^3/_2\to-^1/_2$ для отражений с индексами $0k0$, $k=2n$ в случае комбинированного взаимодействия не равна нулю. На рис. 2 приведен спектр ЯГР-поглощения в $ZrFe_2$ [9].

Таким образом, поскольку структурная амплитуда $F(0k0)|_{k=2n}$ для переходов $^1/_2\to{}^3/_2\to{}^1/_2$ и $-^1/_2\to-^3/_2\to-^1/_2$ отлична от нуля в случае комбинированного СТВ и равна нулю в случаях магнитного и электрического квадрупольного взаимодействий, отражения типа $0k0$ ($h00$, $00l$) являются комбинированными дифракционными максимумами.

Комбинированное СТВ проявляется в угловой и энергетической структуре всех дифракционных максимумов, в частности и тех, кото-

рые имеют те же индексы, что и квадрупольные и магнитные максимумы. В работе [13] были рассмотрены квадрупольные рефлексы, соответствующие дифракции на кристалле $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$, в котором на ядрах Fe присутствует комбинированное СТВ. Специфические же комбинированные максимумы, не совпадающие по положению с электрическими или магнитными, являются более редкими, так как обычно квадрупольное СТВ снимает погасания типа *hkl*, и могут возникать при рассеянии излучения лишь на некоторых структурах. Например, они

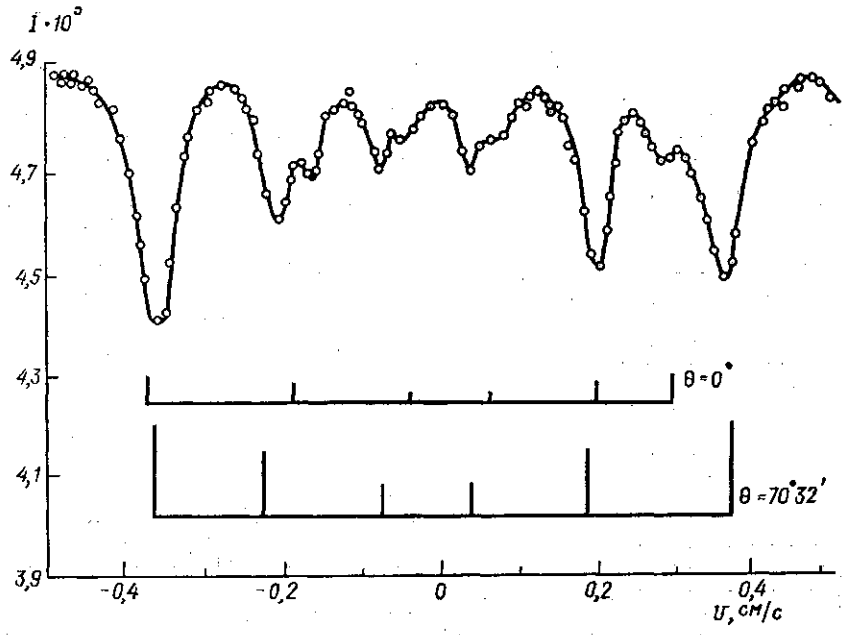

Рис. 2. Спектр поглощения мёссбауэровского излучения в $ZrFe_2$ ($T=4$ К)

должны наблюдаться при дифракции в ферромагнетиках с кубической элементарной ячейкой, ядра мёссбауэровского изотопа в которой находятся в положениях с симметрией $\bar{3}m$, $\bar{3}2$, $\bar{3}$. Рассмотренная выше структура принадлежит именно этому типу.

Так как мёссбауэровское излучение «видит» СТВ на ядрах атомов, то мёссбауэровская дифракционная картина отражает симметрию решетки СТВ в кристалле аналогично тому, как рентгеновская дифракция отражает симметрию пространственного расположения атомов. Симметрия решетки комбинированных СТВ отличается от симметрии решетки ГЭП и магнитной решетки; как показано в [14, 15], они описываются разными группами симметрии. В рассмотренной структуре симметрии решетки ГЭП, магнитной решетки и решетки комбинированных СТВ соответствуют следующие группы обобщений симметрии:

$$(Fd3^{(3)}m^{(2)})^{(4)}_{[4^4]},\quad Fd3m,\quad (Fd^{(2,1)}3_{[111]}3^{(3,1)}_{\langle 111\rangle}m^{(2,1)}_{\langle 111\rangle})^{2}_{[12,4]}.$$

Здесь использованы обозначения операторов обобщенной симметрии, принятые в работе [16]. При дифракции указанным трем типам взаимодействия отвечают разные законы погасаний.

Наложение на рассеивающую систему возмущений, меняющих ее симметрию, приводит к снятию вырождения энергетических уровней,

перераспределению спиновой, зарядовой плотности и т. д., что ведет к изменению дифракционной картины. В качестве таких возмущений могут выступать, например, тепловые анизотропные колебания [17], внешнее магнитное поле и т. д. Дифракционная картина, соответствующая одновременному присутствию нескольких видов, как показано выше, не всегда является аддитивным наложением дифракционных картин от каждого воздействия, что приводит к снятию погасаний и возникновению максимумов комбинированного (в более общем смысле) типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляков В. А., Айвазян Ю. М. «Письма в ЖЭТФ», 1968, **7**, 477.
2. Андреева М. А., Кузьмин Р. Н. «Кристаллография», 1969, **14**, 708.
3. Смирнов Г. В., Скляревский В. В., Восканян Р. А., Артемьев А. Н. «Письма в ЖЭТФ», 1968, **9**, 123.
4. Mirzababaev R. M., Smirnov G. V. et al. «Phys. Lett.», 1971, **441**, A37.
5. Засимов В. С., Кузьмин Р. Н., Александров А. Ю., Фиров А. И. «Письма в ЖЭТФ», 1972, **15**, 394.
6. Кузьмин Р. Н., Колпаков А. В., Жданов Г. С. «Кристаллография», 1966, **11**, 511.
7. Zhdanov G. S., Kuz'min R. N. «Acta Cryst.», 1968, **B24**, 10.
8. Вертхейм Г. Эффект Мёссбауэра. М., 1966.
9. Wertheim G. K., Jaccarino V., Wernick I. H. «Phys. Rev.», 1964, **135**, A151.
10. Blow S. «J. of Phys.», 1970, **C3**, 835.
11. Trammell G. T. «Phys. Rev.», 1962, **126**, 1045.
12. Hannon J. P., Trammell G. T. «Phys. Rev.», 1968, **169**, 315.
13. Григорян А. Г., Беляков В. А. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физ., астрон.», 1971, **12**, № 5, 668.
14. Колпаков А. В., Овчинникова Е. Н., Кузьмин Р. Н. «Кристаллография», 1975, **20**, 221.
15. Колпаков А. В., Овчинникова Е. Н., Кузьмин Р. Н. «Кристаллография», 1977, **22**, 901.
16. Koptsik V. A. «Kristall und Technik», 1975, **10**, 231.
17. Беляков В. А. «Физика твердого тела», 1971, **13**, 3320.

Поступила в редакцию
8.7 1977 г.
Кафедра
физики твердого тела