

f_1 лежит на ребре диаграммы. Аналогичным образом можно рассмотреть и другой вариант, когда f_1 лежит внутри диаграммы. Подробности здесь не приводятся.

После построения первой ячейки строится с помощью правила интервалов ячейка с опорными линиями f_6, f_3, f_5 , уже нанесенными на диаграмму. Будем называть опорными тройки линий (с общей точкой), направленных вверх или вниз. В этом смысле тройка f_7, f_2, f_4 , входящая в другую соседнюю ячейку, не является опорной. Задание этой тройки не определяет однозначно расположения частот ячейки при достройке с помощью правила интервалов (например, f_{13} и f_{14} можно поменять местами) и не определяет величины интервала. Поэтому для продолжения диаграммы вверх в A -направлении надо определить опорную тройку с помощью последующего эксперимента с двойным резонансом (например, облучить частоту f_{15}). Здесь тоже можно сформулировать однозначный способ выделения частоты f_{16} , входящей в опорную тройку f_{16}, f_{12}, f_{11} соседней ячейки. С помощью изложенной методики последовательно заполняется вся диаграмма.

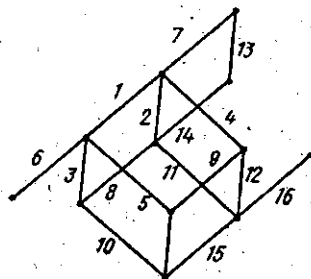


Рис. 4. Комбинированная методика отнесения

Методика непосредственно обобщается и на диаграммы произвольной размерности. В случае необходимости можно прибегнуть и к дополнительным экспериментам с двойным резонансом, например когда на каком-либо этапе возникают затруднения с отысканием в спектре повторяющихся интервалов. Можно также использовать в данном построении и дополнительную информацию, полученную, например, в результате точного расчета или расчета с применением теории возмущений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Туманов В. С. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1972, 13, № 3, с. 271. [2] Соколов М. Ф., Туманов В. С. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1974, 15, № 1, с. 44. [3] Туманов В. С. Журн. структ. химии, 1974, 15, № 3, с. 561. [4] Туманов В. С. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1978, 19, № 3, с. 63.

Поступила в редакцию
17.05.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3 ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 3

УДК 548:537.611.46

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОГО ПАРАМЕТРА НА ТОЧКУ КЮРИ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

В. И. Николаев, В. С. Русаков, Н. И. Чистякова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Температура магнитного превращения ферритов со шпинельной структурой, как известно, определяется прежде всего обменным взаимодействием между катионами, занимающими тетраэдрические и октаэдрические позиции (AB -взаимодействие) [1]. Обменная энергия $W_{обм}$, обусловленная этим взаимодействием, зависит не только от электронной конфигурации катионов в A - B -подрешетках, но также и от угла

косвенных обменных связей ϕ катион—анион—катион ($A-O^{2-}-B$). Обычно зависимость $W_{\text{обм}}$ от угла ϕ пренебрегают, считая, что угол ϕ не зависит от внешних параметров, определяющих состояние спиновой системы (таких, как температура T , давление p , напряженность магнитного поля H). Тем не менее вопрос о влиянии зависимости $W_{\text{обм}}(\phi)$ на точку Кюри феррита T_c заслуживает внимания, поскольку угол ϕ может быть изменен путем замещения одних катионов другими или в результате изменения распределения катионов по подрешеткам. В такой постановке задача имеет также большое практическое значение.

Особенностью шпинельной структуры является то, что угол косвенных обменных связей ϕ зависит только от свободного параметра структуры u (так называемый кислородный параметр) и не зависит от параметра решетке a [2]:

$$\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{3(u-1/4)^2 + (u-5/8)^2 + 2(u-3/8)^2 - 11/64}{2(u-1/4)[2(u-3/8)^2 + (u-5/8)^2]^{1/2}} \quad (1)$$

В соответствии с (1) $\phi = \arccos(-1/\sqrt{3}) \approx 126^\circ$ при $u=3/8$ («идеальный» случай), с ростом параметра u угол ϕ уменьшается. Для большинства ферритов-шпинелей $0,375 \leq u \leq 0,390$.

Для количественных оценок влияния изменения Δu кислородного параметра на T_c мы воспользовались формализмом метода молекулярных орбиталей в применении к обменным связям $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$. Согласно [3], в случае ферритов-шпинелей обменная энергия практически полностью определяется σ -связями, тогда как вклад от π -связей оказывается пренебрежимо малым. С учетом этого обстоятельства формула для T_c может быть представлена в виде

$$T_c = \text{const} \cdot [B_o(a, u) + S_o(a, u)]^4 \cdot \cos^2 \phi(u), \quad (2)$$

где B_o и S_o — интегралы переноса и перекрытия для d -оболочек ионов Fe^{3+} (соответствующие переносу $2p$ -электронов ионов кислорода на

незанятые $3d$ -орбитали ионов железа и перекрытию заполненных $3d$ -орбиталей с орбиталями ионов O^{2-}). Результаты вычислений групповых интегралов B_o и S_o [3] при различных значениях параметров a и u в пределах, характерных для ферритов-шпинелей, позволили установить, что точка Кюри феррита зависит от u гораздо сильнее, чем от a . Как видно из рис. 1, T_c практически линейно зависит от параметра u , причем температура Кюри тем больше, чем меньше кислородный параметр.

С целью сопоставления расчетных данных с экспериментальными нами были проведены температурные исследования мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в медном феррите, у которого обе катионные подрешетки содержат ионы железа:

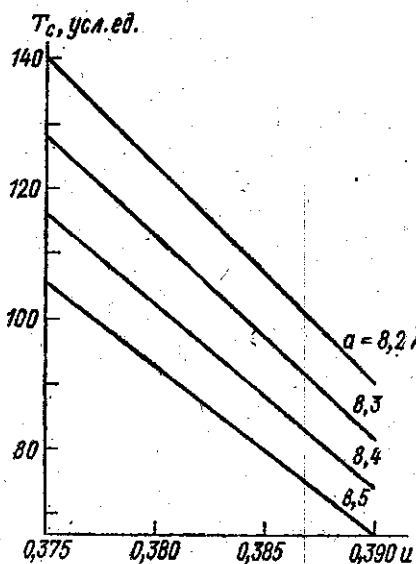
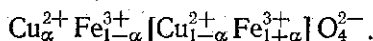


Рис. 1. Расчетная зависимость температуры Кюри от кислородного параметра u при различных значениях постоянной решетки

Медный феррит представляет собой удобный модельный объект исследования зависимости T_c от u , поскольку для него параметр обращенности зависит от температуры и меняется в пределах от 0 до 1/3 [4]; кроме того, эффективные радиусы ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} существенно различаются (соответственно 0,70 и 0,67 Å). В случае медленно охлаж-

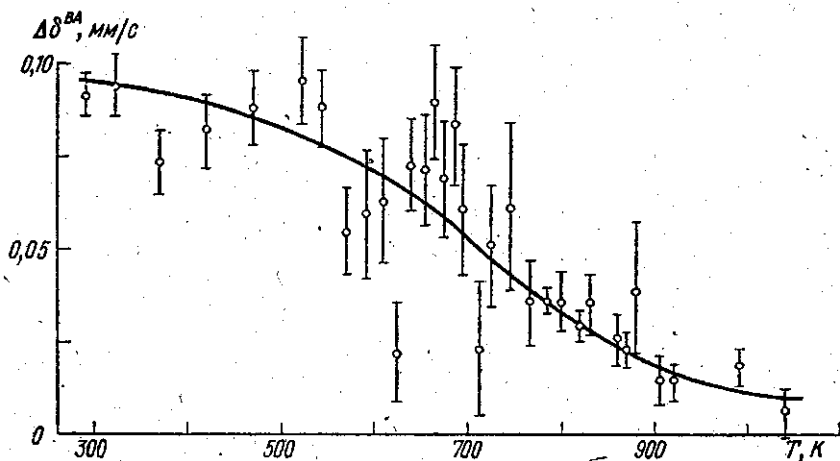


Рис. 2. Температурная зависимость разности сдвигов $\Delta\delta^{BA} \equiv \delta^B - \delta^A$ мёссбауэровской линии ядер ^{57}Fe в А- и В-позициях медного феррита

денного феррита CuFe_2O_4 по мере увеличения u (с ростом T) происходит изменение средних эффективных радиусов катионов r , занимающих А- и В-места: увеличение r^A и уменьшение r^B , что приводит к увеличению расстояний А— O^{2-} и уменьшению В— O^{2-} . Эти изменения межатомных расстояний соответствуют увеличению кислородного параметра u с ростом температуры. Экспериментальным подтверждением изменения параметра u с ростом T являются данные о температурной зависимости разности сдвигов $\Delta\delta^{BA} \equiv \delta^B - \delta^A$ мёссбауэровской линии ядер ^{57}Fe в А- и В-позициях (рис. 2). Как было показано нами в [5] (см. также [6, 7]), по этим данным можно рассчитать значения параметра u при различных температурах. Поскольку в медном феррите при $T < T_{я-т} \approx 630$ К появляются ян-теллеровские искажения, такие расчеты имеют смысл лишь при $T > T_{я-т}$ (см. рис. 2). Заметим, что в этих расчетах поправка на тепловое расширение оказывается пренебрежимо малой. В области высоких температур, где возможно сравнение с известными результатами рентгенографических исследований, значение параметра u , рассчитанное по разности $\Delta\delta^{BA}$, согласуется с ними ($u = 0,380 \pm 0,005$ [9]).

На рис. 3 показана расчетная зависимость $T_c(T)$ для медного феррита, полученная с помощью формулы (2) с использованием экспериментальных значений $\Delta\delta^{BA}$. Значение константы в (2) было определено на основании данных о температурной зависимости эффективных магнитных полей H_n^A и H_n^B в области расположения ядер ^{57}Fe в подрешетках феррита. По

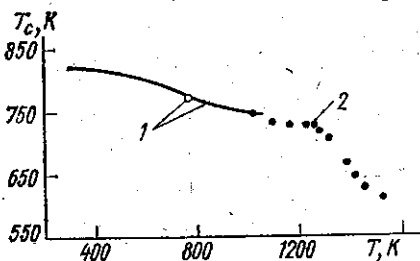


Рис. 3. Сравнение расчетной зависимости $T_c(T)$ (кривая) для медного феррита с экспериментальными данными: 1 — наши данные, 2 — данные работы [11] (значения T_c соответствуют температурам $T = T_{зап}$)

нашим данным для медленно охлаждаемого феррита магнитное упорядочение появляется при $T \approx 770$ К (в согласии с [10]). На том же рисунке показаны экспериментальные значения T_C , полученные Мексменом [11] при исследовании магнитных свойств образцов медного феррита, закаленных от различных температур $T_{\text{зак}}$. Как видно из рис. 3, расчетные значения T_C хорошо согласуются с результатами непосредственных магнитных измерений. Такое согласие тем более заслуживает внимания, что при изменении α меняется не только u , но и относительное число обменных связей $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$.

Проведенные нами исследования подтверждают, таким образом, существенное влияние изменения кислородного параметра на точку Кюри феррита (T_C тем выше, чем меньше u). Это обстоятельство может оказаться важным при изыскании путей улучшения магнитных свойств ферритов, кристаллизующихся в структуру шпинели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: ИЛ, 1962. [2] Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М., 1968. [3] Van der Woude F., Sawatzky G. A. Proc. of Mössbauer spectrometry conference. Dresden, 1971, 1, p. 335. [4] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов. М.: Мир, 1976, т. 1. [5] Николаев В. И., Русаков В. С., Чистякова Н. И. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1983, 24, № 1, с. 74. [6] Николаев В. И. и др. В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Термодинамика и технология ферритов». Ивано-Франковск, 1981, с. 133. [7] Николаев В. И., Русаков В. С., Чистякова Н. И. Там же, с. 133. [8] Ohnishi H., Teranishi T. J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, N 1, p. 35. [9] Verwey E. J. W., Haayman P. W. Physica, 1941, 8, N 9, p. 979. [10] Evans B. J., Hafner S. S. J. Phys. Chem. Solids, 1968, 29, p. 1573. [11] Meixner J. Ann. Chim., 1969, 4, p. 429.

Поступила в редакцию
10.06.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 3

УДК 531.18

КОВАРИАНТНАЯ МЕХАНИКА И ФОРМЫ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ДИНАМИКИ

Н. Я. Клепиков, А. Н. Шатный

(кафедра теоретической физики)

1. Введение. В последнее время интенсивно развивается релятивистская ковариантная классическая механика (РКМ) систем прямо взаимодействующих частиц с целью прояснения пространственной интерпретации прямого взаимодействия и применения этой теории к решению конкретных задач. Явная ковариантность в РКМ [1—3] достигается ценой введения дополнительного числа степеней свободы: на одну частицу системы N частиц приходится 4 степени свободы. Динамика системы задается N пуанкаре-инвариантными связями $f_a = 0$, где функции f_a зависят от инвариантных комбинаций внутренних коллективных переменных [3]. Эти функции генерируют канонические преобразования движения в $8N$ -мерном фазовом пространстве Φ . Генераторы группы Пуанкаре действуют в пространстве Φ и не зависят от наличия взаимодействия в системе.

Другой подход к описанию релятивистской системы частиц [4, 5] не является явно ковариантным и формулируется в терминах дираковских форм релятивистской динамики (ФД) [6], в которых наличие взаимодействия в системе описывается включением членов взаи-