

На рис. 2, а показан спектр одного из образцов системы фаз переменного состава $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, который был получен в ходе разработки оптимальных условий синтеза ферритов этой системы. Значительное уширение компонент сверхтонкой магнитной структуры, особенно крайних, как и наличие «линии» парамагнитного вида в центральной части спектра, свидетельствует о сильных локальных нарушениях стехиометрии и о высокой дефектности структуры. Очевидно, что характер и число обменных связей для ионов железа в данном случае имеют сильный «разброс». Такому «разбросу» способствует и то обстоятельство, что в структуре шпинели, в которую кристаллизуются ферриты указанной системы, имеются два типа катионных мест, занимаемых в данном случае тремя типами катионов — Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . На рис. 2, б показана функция распределения локальных магнитных полей $p(H_n)$, полученная в результате ее реставрации «методом невязки» по данным об экспериментальном спектре. Оценить завершенность процесса гомогенизации можно по виду зависимости $p(H_n)$. Повышение температуры гомогенизации $T_{гом}$ приводит к такому перераспределению катионов, что практически все ионы Fe^{3+} участвуют в обменных связях (ср. зависимости 1 и 2 на рис. 2).

Из приведенных примеров видно, что в случае дефектных систем задача МФА может охватывать значительно более широкий круг проблем, чем это бывает в обычном случае качественного или количественного МФА регулярных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Николаев В. И., Русаков В. С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М., 1985.

Поступила в редакцию
20.06.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 1

УДК 537.622.6:539.172.3:539.2

ЯВЛЕНИЕ «ВНУТРЕННЕГО АНГАРМОНИЗМА» В ЖЕЛЕЗО-ЛИТИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

В. И. Николаев, Н. Н. Олейников, В. С. Русаков, А. М. Шипилин

(кафедра общей физики для физического факультета)

Если внести поправку к сдвигу δ мёссбауэровской линии на так называемый температурный сдвиг δ_T , то разность $\delta - \delta_T$, представляющая собой собственно изомерный сдвиг, будет содержать в себе информацию о зарядовой плотности электронов в области расположения мёссбауэровского ядра и не будет зависеть от его колебательного спектра. «Освободиться» от сдвига δ_T можно довольно просто, например, в случае ферритов-шпинелей, в которых имеются ионы Fe^{3+} как в тетраэдрической (А), так и в октаэдрической (В) подрешетках. Это можно сделать путем вычитания сдвигов парциальных спектров А- и В-подрешеток: разность $\delta^B - \delta^A$ при достаточно высоких температурах (при $T \gtrsim 300$ К, когда хорошо реализуется классический предел для колебательного спектра) будет практически полностью определяться «эффектами ковалентности» [1].

Это последнее обстоятельство дает, в принципе, возможность обнаружить на примере ферритов-шпинелей «внутренний ангармонизм» колебаний атомов — явление, состоящее в том, что в случае резкого различия масс А- и В-катионов при повышении температуры возникает относительное «перераспределение» эффективных расстояний А—О- и В—О-, а значит, и заметное изменение кислородного параметра u . В свою очередь в таком случае изменение u может привести к измеримому на опыте изменению разности сдвигов $\delta^B - \delta^A$. Весьма существенно при этом, что изменение u приводит к противоположным по знаку изменениям δ^A и δ^B : если, например, u возрастает, то вследствие «эффектов ковалентности» δ^A также возрастает, а δ^B падает [1]. Оценочный расчет, проведенный в рамках метода молекулярных орбиталей, показывает, что изменение $\Delta u = +0,001$ должно привести к изменению разности $\delta^B - \delta^A$ на $-0,03$ мм/с — величину, доступную для обнаружения при тщательных измерениях и корректной их обработке.

Для целей обнаружения явления «внутреннего ангармонизма» весьма удобной оказывается железо-литиевая шпинель. В соответствии со структурной формулой этого феррита $Fe^{3+}[Li_{0,5}Fe_{1,5}^{3+}]O_4$ атомы железа, имеющиеся в обеих подрешетках, находятся в трехвалентном состоянии и, кроме того, масса и заряд Li^+ -катионов, имеющихся только в В-подрешетке, существенно иные, нежели для Fe^{3+} -катионов.

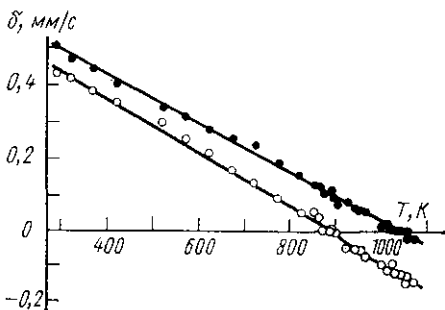
(при сравнительно малых различиях их эффективных радиусов: 0,68 Å для Li^+ и 0,67 Å для Fe^{3+}).

Образец железо-литиевой шпинели $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ был получен из эквимолярной смеси Li_2CO_3 (ОСЧ) и Fe_2O_3 (ОСЧ) в условиях, обеспечивающих, согласно данным дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, получение однофазного феррита ($t=800^\circ\text{C}$, $\tau=3$ ч).

Исследования спектров ядер ^{57}Fe были проведены в интервале температур от 300 до 1100 К (в геометрии пропускания). Обработка спектров в модельных предположениях осуществлялась с помощью программы SPECTR [1]; выбор модели расширения и начальных значений для варьируемых параметров проводился с учетом предварительной обработки спектров «методом невязки», основанным на формализме «реставрации и повышения качества изображений» [2].

При интерпретации данных о температурной зависимости разности $\delta^B - \delta^A$, вообще говоря, необходимо учесть тепловое расширение, поскольку оно так же, как и ожидаемое изменение u , должно привести к изменению межатомных расстояний, а значит, и к изменению вкладов в сдвиги, обусловленных «эффектами ковалентности». Эти изменения, однако, имеют одинаковый знак и практически одинаковы для ядер ионов Fe^{3+} в A - и B -подрешетках [1], так что изменение разности $\delta^B - \delta^A$ практически полностью определяется изменением параметра u .

Как видно из рисунка, с увеличением температуры в исследованном интервале разность сдвигов $\delta^B - \delta^A$ возрастает от $0,05 \pm 0,01$ до $0,12 \pm 0,01$ мм/с, что указывает на уменьшение кислородного параметра u . Для количественных оценок изменений Δu можно воспользоваться результатами расчетов вкладов в сдвиги δ^A и δ^B , обусловленных «эффектами ковалентности» в структуре шпинели [1]. По данным расчетов разности этих вкладов в зависимости от u [3] (для известного параметра решетки a) увеличение температуры от 300 до 1,100 К сопровождается постепенным изменением кислородного параметра на $\Delta u =$



Температурная зависимость сдвигов мёссбауэровской линии для ядер ^{57}Fe в A - и B -позициях (соответственно светлые и темные кружки) литиевой шпинели $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}^{+}_{0,5}\text{O}_4]^{2-}$

$= -(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$. Знак этого изменения соответствует тому, что с ростом температуры уменьшается расстояние $A-\text{O}^{2-}$ и увеличивается $B-\text{O}^{2-}$. (Заметим, что значение кислородного параметра для $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ при комнатной температуре, $u=0,382$, найденное по разности сдвигов $\delta^B - \delta^A$, согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований [4].)

Таким образом, наряду с обычным тепловым расширением в железо-литиевой шпинели происходит также постепенная внутренняя перестройка структуры, вызванная изменением температуры. Причина этих двух явлений, очевидно, одна и та же — ангармонизм колебаний ионов в кристалле. Наличие достаточно большого температурного изменения параметра u свидетельствует о том, что ангармонизм колебаний A - и B -катионов оказывается в данном случае существенно различным. Проявление «внутреннего ангармонизма» таково, что с ростом температуры средний эффективный радиус B -катионов возрастает. Что касается A -катионов, то их эффективные размеры можно, с учетом теплового расширения, считать практически неизменными в исследованном интервале температур.

Температурных изменений параметра u , обусловленных «внутренним ангармонизмом» колебаний ионов, следует ожидать, по-видимому, и для других соединений со структурой шпинели, особенно в тех случаях, когда, подобно железо-литиевой шпинели, они содержат в A - и B -подрешетках катионы с существенно различными характеристиками.

Заметим в заключение, что проявление «внутреннего ангармонизма» можно обнаружить не только при изменении температуры кристалла, но также при наложении достаточно большого всестороннего давления (увеличение давления будет, очевидно, соответствовать пониженной температуре). Подтверждением этому могут служить результаты обработки данных о влиянии давления на сдвиг мёссбауэровской линии для ядер ^{57}Fe в A - и B -подрешетках железо-никелевой шпинели NiFe_2O_4 [5]. Как показано в [6], результаты работы [5] свидетельствуют об изменении кислородного параметра u под влиянием давления. Для литиевой шпинели полученные нами данные о зависимостях $\delta^A(T)$ и $\delta^B(T)$ дают основание пресказывать увеличение кислородного параметра u под влиянием всестороннего давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Николаев В. И., Русаков В. С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М., 1985. [2] Николаев В. И., Пытьев Ю. П., Русаков В. С. и др. // ДАН СССР. 1981. 260. С. 848—852. [3] Николаев В. И., Русаков В. С., Чистякова Н. И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физ. Астрон. 1983. 24, № 3. С. 29—32. [4] Браун Р. В. // Nature. 1952. 170. P. 1123—1124. [5] Halasa N. A., Pasquali G. de, Dricamer H. G. // Phys. Rev. 1974. B10. P. 154—164. [6] Nikolaev V. I., Rusakov V. S., Chistyakova N. I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. 91. P. K139—142.

Поступила в редакцию
06.06.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 1

ДЕПОНИРОВАНИЕ

УДК 621.371

Особенности решения лучевых уравнений в рассеивающих средах // Гусев В. Д., Васильева И. Г., Сонин А. А.

Рассматривается возможность определения реальной лучевой траектории относительно невозмущенной при распространении радиоволн в рассеивающих средах типа ионосферы. Предлагается корректный вариант решения лучевых уравнений, справедливый во всей области распространения лучей, включая и область отражения от ионосферы. Приведены формулы для угла рассеяния лучевой траектории для случая распространения волн в ионосфере, рассчитанные стандартным методом малых возмущений и с помощью новой методики. Результаты, полученные в первом приближении по ϵ_1 , справедливы для достаточно больших углов падения волны на слой. Деп. ВИНТИ № 2433-B от 04.04.86

УДК 621.372.632

Сокращение длительности субпикосекундных оптических импульсов при удвоении частоты / Матвеев А. Н., Пирогова И. Ю.

Рассмотрен процесс генерации второй гармоники субпикосекундными световыми импульсами. Численно решены укороченные уравнения генерации второй гармоники во втором приближении теории дисперсии и с учетом дисперсии коэффициента нелинейной связи. Показано, что на определенном расстоянии в кристалле формируется импульс второй гармоники, центральная часть которого на порядок короче импульса основной волны на входе в нелинейную среду. Продемонстрирована возможность обрезания крыльев импульса путем пропускания его через тонкий слой быстрорелаксирующего насыщающегося поглотителя. Деп. ВИНТИ № 3437-B86 от 13.05.86

УДК 530.12 : 531.51

Статические задачи в электродинамике медленно вращающихся систем отсчета / Моурао Ж. М. (Португалия)

Рассматривается один из эффектов общеквариантной электродинамики, допускающих экспериментальную проверку. Постановка обсуждаемой задачи такова: во вращающейся системе отсчета, например в системе, связанной с Землей, покоится сферический конденсатор; вычисления в линейном по $|\boldsymbol{\omega}, \mathbf{R}_0|/c$ (где $\boldsymbol{\omega}$ — вектор угловой скорости, \mathbf{R}_0 — радиус-вектор, направленный от оси вращения к центру конденсатора) приближении дают для напряженности магнитного поля, создаваемого этим конденсатором, выражение

$$H^1(r) = \begin{cases} \frac{Q}{3c} (r_1^2 - r_2^2) \frac{3(\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\boldsymbol{\omega}}{r^5}, & r > r_2, \\ \frac{Qr_1^2}{3c} \frac{3(\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\boldsymbol{\omega}}{r^5} - \frac{2Q\boldsymbol{\omega}}{3cr_2} + \frac{Q[\boldsymbol{\omega}, \mathbf{R}_0], \mathbf{r}}{cr^3}, & r_1 < r < r_2, \\ \frac{2Q}{3c} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \boldsymbol{\omega}, & r < r_1, \end{cases}$$