

**ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ \*)***Дж. Бэйкон*

*От редакции.* В июне 1962 г. издательство Кларендон-Пресс выпустило в свет второе издание известной монографии Дж. Бэйкона «Дифракция нейтронов». Первое издание этой книги вышло в свет в Англии семь лет назад, было переведено на русский язык и выпущено Издательством иностранной литературы в 1957 г.

За эти семь лет как в технике дифракции нейтронов, так и в применении метода произошли большие изменения. Эти изменения нашли отражение во втором издании книги, и книга в ее настоящем виде существенно отличается от первого издания: заново переделаны почти все разделы, добавлены три новые главы и т. д. Вырос объем книги и библиографии. Учитывая, что монография Дж. Бэйкона является пока единственным изданием по этому вопросу, редакция сочла целесообразным поместить в журнале перевод новых глав, посвященных неупругому рассеянию нейтронов и изучению молекулярных структур, а также главы о магнитной структуре химических соединений, написанной автором заново. В заключение приведено дополнение переводчика, освещающее изменения, внесенные автором в остальные главы книги.

**I(VII). НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ \*\*)****1.(7.1). Введение**

В гл. II мы уже отмечали важность неупругого рассеяния для нейтронов. Неупругое рассеяние имеет место в результате того, что атомы в твердых телах обладают определенной массой и могут терять или приобретать энергию, когда нейтрон или иной вид радиации взаимодействует с ними. Движение атомов может быть описано определенным спектром тепловых колебаний, которые распространяются по кристаллу как некие волны. Энергия, связанная с этими волнами, квантуется: каждый квант энергии рассматривается как «фонон» в полной аналогии с излучением, где квант энергии составляет «фотон». Когда нейтрон (или рентгеновский квант) при прохождении через твердое тело испытывает неупругое рассеяние, часть его энергии передается решетке или, наоборот, воспринимается им от нее; это связано с рождением или поглощением фонона в соответствии с тем, уменьшается или увеличивается энергия нейтрона (или рентгеновского кванта). Исследование таких процессов наиболее ценно в случае рассеяния нейтронов, потому что энергия фононов примерно одинакова с кинетической энергией тепловых нейтронов (0,01—0,1 эв), так что полное или частичное поглощение фонона производит относительно большое изменение в скорости (или энергии) нейтрона, что сравнительно

\*) Главы VII (I), IX (II) и XII (III) из книги: G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, 2nd Edition, Oxford, Clarendon Press, 1962, стр. 185—206, 246—256. 296—346. Перевод и дополнение Р. П. Озерова.

\*\*) Вторые номера разделов, рисунков и таблиц (в скобках) соответствуют нумерации их в книге Бэйкона. (Прим. перев.)

просто измерить. В противоположность этому энергия рентгеновских лучей составляет примерно 10 000 эв и поглощение фонона остается практически необнаруживаемым.

Исследование неупругого рассеяния нейтронов производится с целью определения деталей фононного спектра в твердых телах, который характеризуется, во-первых, формой функции распределения частот колебаний  $g(\omega)$  ( $g(\omega)d\omega$  является числом фононов с частотой, лежащей в пределах от  $\omega$  до  $\omega+d\omega$ ) и, во-вторых, законом дисперсии, описывающим зависи-

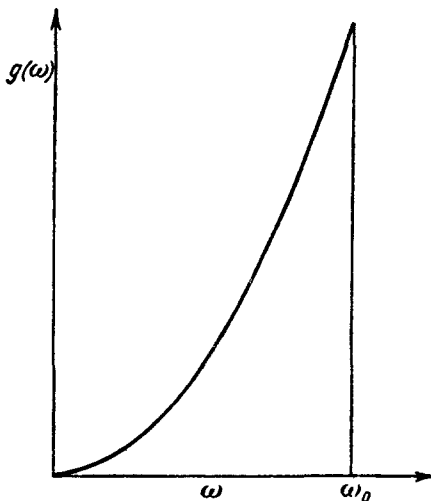


Рис. 1(76). Функция распределения частот колебаний  $g(\omega)$ , полученная в приближении Дебая.

мость частоты  $\omega$  от волнового вектора  $\mathbf{q}$ , который для определенного направления в кристалле численно равен  $2\pi/\lambda$ . Как пример частотного распределения приведем кривую, рассчитанную по теории Дебая (рис. 1):  $g(\omega)$  возрастает как  $\omega^2$  вплоть до резкого обрыва при частоте  $\omega=\omega_0$ , которая равна  $\omega_0=k\theta/h$ , где  $\theta$  — так называемая температура Дебая. На рис. 2, а приведена дисперсионная кривая для простейшего случая линейной цепочки атомов одного сорта. Для больших длин волн (т. е. малых значений  $\mathbf{q}$ ) дисперсионный закон близок к линейному с наклоном, соответствующим скорости звука. Можно показать, что полный закон дисперсии для более общего случая трехмерной решетки с  $N$  атомами в элементарной ячейке описывается тремя акустическими ветвями и

3 ( $N-1$ ) оптическими ветвями, причем различные ветви зависят от поляризации. На рис. 2, б представлен случай с  $N=2$ .

## 2 (7.2). Соотношения для энергии и импульсов

Анализ неупругого рассеяния нейтронов наиболее удобно производить с помощью представлений обратной решетки так, как это обычно делается при упругом рассеянии. Последний случай приведен на рис. 3, а, где представлено обычное построение Эвальда. Из начала координат  $O$  обратной решетки проведением вектора  $\mathbf{x}_0/2\pi$ , параллельного падающему пучку нейтронов и по величине равного  $1/\lambda$ , определяется точка  $S$ . Из этой точки проводится вектор той же длины в направлении движения рассеянных нейтронов, таким образом определяется точка  $P$ . Когерентное брэгговское рассеяние будет иметь место только тогда, когда точка  $P$  попадает в узел обратной решетки ( $hkl$ ). Действительно, в этом случае

$$OP = 2 \frac{1}{\lambda} \sin \theta,$$

или иначе

$$\frac{1}{d_{hkl}} = 2 \frac{1}{\lambda} \sin \theta,$$

так что

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

а это означает, что удовлетворяется уравнение Брэгга для плоскостей ( $hkl$ ), которые соответствуют точке  $P$ .

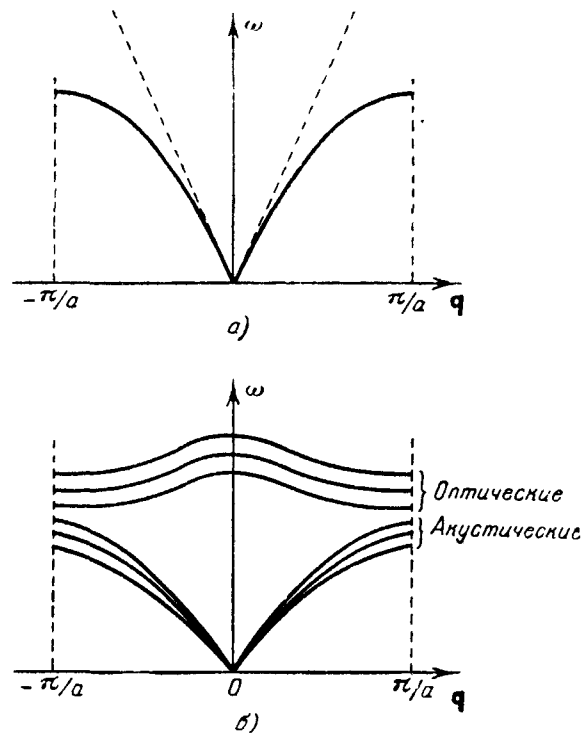


Рис. 2(77). Типичные дисперсионные кривые, показывающие зависимость частоты  $\omega$  от волнового вектора  $q$  для: а) монокристаллической линейной цепочки с межатомным расстоянием  $a$ ; б) трехмерной решетки с двумя атомами в элементарной ячейке с ребром  $a$  (по [25a]).

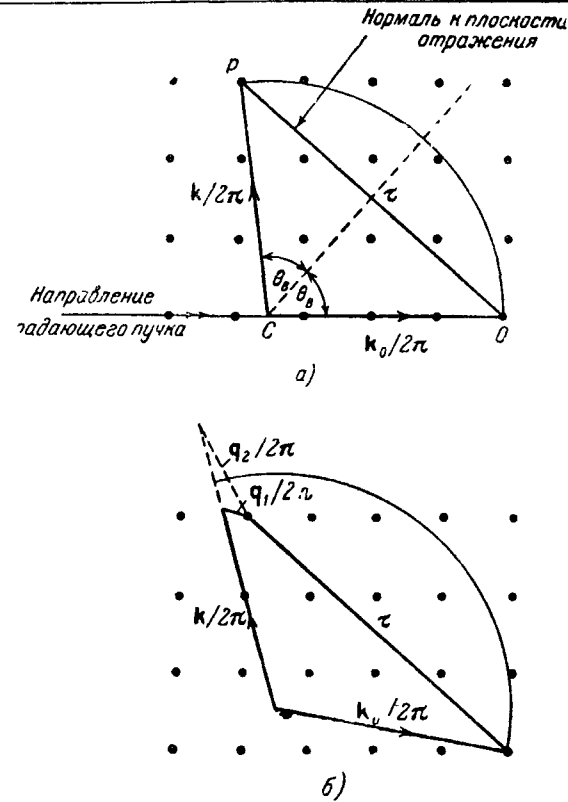


Рис. 3(78). Представления в пространстве обратной решетки для случаев а) упругого и б) неупругого рассеяния.

В обоих случаях  $k_0$ ,  $k$  — волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов и — вектор обратной решетки. В б)  $q_1$  — волновой вектор рожденного фонона (или поглощенного фонона  $q_2$ , обозначенный пунктирной линией).

В рассмотренном случае упругого рассеяния не происходит изменения энергии нейтрона и мы брали  $\kappa_0$  и  $\kappa$  одинаковой длины; это означает, следовательно, что кинетическая энергия

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

одинакова до и после рассеяния. При этом, однако, будет происходить изменение импульса нейтрона, которое воспринимается кристаллической решеткой в целом и равно

$$m v_1 - m v_2 = \frac{\hbar}{2\pi} (\kappa_0 - \kappa).$$

Из рисунка видно, что закон сохранения импульса в этом случае можно выразить в виде

$$\kappa - \kappa_0 = 2\pi\tau.$$

При неупругом рассеянии ситуация изменяется так, как это представлено на рис. 3,б, где учтено возникновение фонона с частотой  $\omega$  и с волновым вектором  $q$ . Закон сохранения энергии соответственно изменяется на

$$\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega, \quad (1)$$

а закон сохранения импульса на

$$\kappa - \kappa_0 = 2\pi\tau + q; \quad (2)$$

$\hbar \cdot 2\pi\tau$  — импульс, воспринимаемый кристаллом как целым (так же как и при брэгговском отражении), но к этому добавляется еще фонон с импульсом  $\hbar q$ . В дополнение к законам сохранения импульса и энергии фонон должен также удовлетворять дисперсионному соотношению

$$\omega = \omega_i(q), \quad (3)$$

которое выражает частоту  $\omega$  в зависимости от поляризации  $i$  и волнового вектора  $q$ .

Для заданной ориентации кристалла и выбранных направлений падающего и рассеянного пучков в случае простейшей одиночной акустической ветви имеется две величины  $q$ , удовлетворяющие трем написанным выше уравнениям,  $q_1$  и  $q_2$  (см. рис. 3, б), что соответствует рождению или поглощению фонона.

### 3 (7.3). Экспериментальные измерения

Ранние эксперименты по неупругому рассеянию были ограничены доступной тогда низкой интенсивностью нейтронных пучков и были посвящены подтверждению некоторых аспектов теории. Например, Иглстаф<sup>27</sup> и Брокхауз и Хёрст<sup>23</sup> исследовали изменение энергии нейтронов, рассеянных поликристаллическими образцами, а Кассельс<sup>31</sup> и Сквайрс<sup>110</sup> показали, что сечения Mg, Al и Ni находятся в хорошем согласии с теорией. Лауд<sup>77, 78</sup> исследовал угловую зависимость и температурные изменения диффузионного фона на нейтронных лауэграммах монокристалла железа и показал, что его результаты находятся в согласии с теорией, которая была сформулирована Фроманом<sup>46, 47</sup> и Валлером и Фроманом<sup>124</sup>. Как показано на рис. 4, имеется диффузный фон неупругого рассеяния нейтронов, накладываются на брэгговский пик упругого рассеяния. Было найдено, что в температурном интервале 0—300° С неупругое рассеяние пропорционально абсолютной температуре.

В последние годы, после того как стали доступны более интенсивные пучки нейтронов и было сконструировано более совершенное экспериментальное оборудование, были проведены более тонкие эксперименты. Принцип этих экспериментов состоит в следующем: пучок монохроматических нейтронов с известной длиной волны направляется на исследуемый кристалл под определенным углом; нейтроны рассеиваются кристаллом по всем направлениям; измеряется длина волны нейтронов, рассеянных кристаллом на определенный угол. Имеется несколько различных экспериментальных методов, позволяющих сделать это. Один из наиболее простых методов схематически показан на рис. 5. Пучок тепловых нейтронов проходит через блок поликристаллического бериллия. Все нейтроны с длиной волны меньшей, чем граничная величина  $3,96 \text{ \AA}$ , подвергаются упругому рассеянию и выводятся из пучка; в нем остаются почти исключительно нейтроны с длиной волны  $4\text{--}5 \text{ \AA}$  (как показано на рис. 6). Эти нейтроны падают на образец. Рассеянные образцом на угол  $90^\circ$  нейтроны анализируются затем с помощью механического прерывателя и системы детекторов, включенных

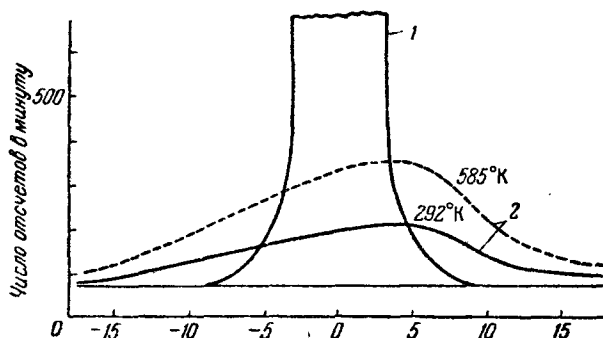


Рис. 4(79). Полученная экспериментально интенсивность рассеяния вблизи лауэвского отражения (110) монокристалла железа, разделенная на пик когерентного рассеяния (1) и диффузный фон неупругого рассеяния (2).

Этот фон представлен для двух температур, 292 и  $585^\circ \text{K}$ , причем полная интенсивность в обоих случаях составляет 35 400 и 34 300 отсчетов в минуту соответственно (по 78).

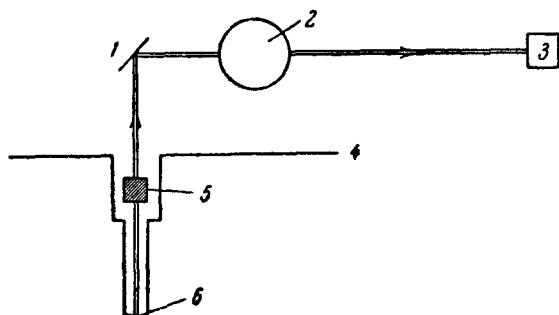


Рис. 5(80). Схема аппаратуры для измерения энергии нейтронов при рассеянии.

1 — Образец; 2 — прерыватель; 3 — детектор; 4 — защита реактора; 5 — охлаждаемый бериллиевый фильтр; 6 — эффективная излучающая поверхность.

в схему по времени пролета. Типичный результат, полученный Картером, Палевским и Юзом<sup>30</sup> в экспериментах с алюминием, приведен на рис. 7, где различные кривые соответствуют различным положениям исследуемого кристалла. Для каждого пика на этих кривых можно получить величины  $\chi$ ,  $\chi_0$ , а по направлениям этих векторов вывести диаграмму импульсов и установить положение соответствующих точек на поверхности рассеяния (такой, как точка  $P$  на рис. 8); потом мы можем определить соответствующую величину  $q$ . На рис. 8 изображена форма поверхности рассеяния в алюминии в плоскости  $\{hk0\}$  в окрестности узлов обратной решетки (020) и (220) алюминия. В случае поглощения фонона поверхность состоит из трех ветвей: две из них соответствуют поперечным колебаниям, но расположены слишком близко, чтобы их можно было разрешить, а третья, хорошо разрешаемая и представленная верхней кривой на рис. 8, соответствует ветви продольных колебаний. Этот рисунок может

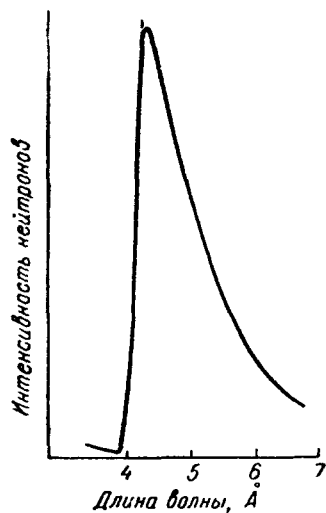


Рис. 6(81). Спектр нейтронов из реактора после прохождения через фильтр из бериллия.

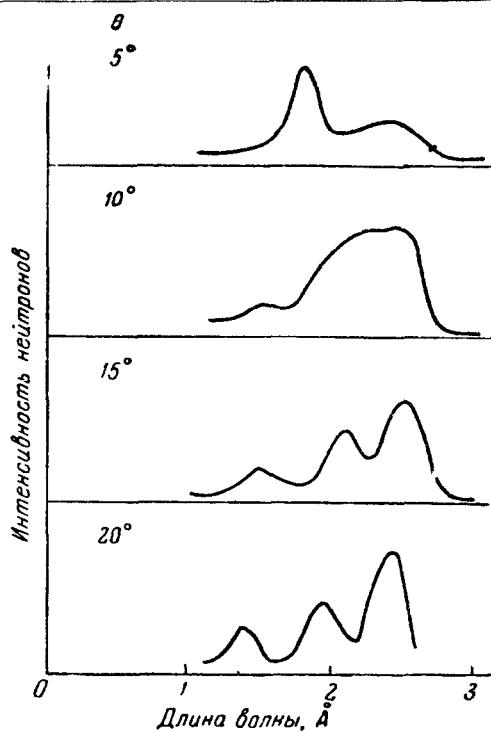


Рис. 7(82). Распределение нейтронов по энергиям; первичная длина волны 4,7 Å, неупругое рассеяние монокристаллом алюминия для четырех различных ориентаций кристалла по отношению к падающему пучку (по 30°).

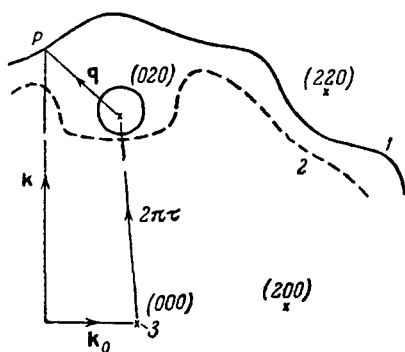


Рис. 8(83). Поверхность рассеяния в обратном пространстве для алюминия, полученная из анализа энергии нейтронов, рассеянных на 90°.

Сплошная линия, включая маленькую окружность вокруг (020), представляет продольную ветвь. Пунктирная линия представляет две неразрешенные поперечные ветви. Показано построение, определяющее точку  $P$  из ортогональных векторов  $k_0$  и  $k$ . Затем получается волновой вектор  $q$ . 1 — продольные и 2 — поперечные ветви; 3 — начало координат обратной решетки (по 30°).

быть использован далее; в частности, из формулы (1) могут быть определены значения  $\omega$  для фононов, распространяющихся в произвольном направлении, например [110], и потом из серии измерений — рассчитано соотношение между частотой  $\omega$  и волновым вектором  $q$ . Такая совокупность кривых для поперечных и продольных ветвей приводится на рис. 9. На этом же рисунке приведен результат расчетов, полученных Сквайрсом<sup>112</sup>. Неудобством этой экспериментальной установки является то, что угол между  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  фиксирован ( $90^\circ$ ), что выражается в чисто случайном выборе пар значений  $\omega$  и  $q$ . Возвращаясь снова к рис. 8, необходимо заметить, что для определенного направления, составляющего угол  $90^\circ$  к падающему пучку, только те нейтроны, для которых  $\mathbf{k}$  соответствует точке на поверхности рассеяния (как, например,  $P$ ), могут появиться в рассеянном пучке. Поэтому энергия таких нейтронов строго определена. Необходимо заметить также, что из аналогичных измерений с рентгеновскими лучами также возможно определить значения  $q$  для диффузных пятен, однако  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}_0$  будут по модулю настолько близки друг к другу, что нельзя будет воспользоваться выражением (1), чтобы получить  $\omega$ . Фактически  $\omega$  может быть определена только косвенно, с использованием различных допущений интенсивности теплового диффузного рассеяния, и только для фононов, распространяющихся

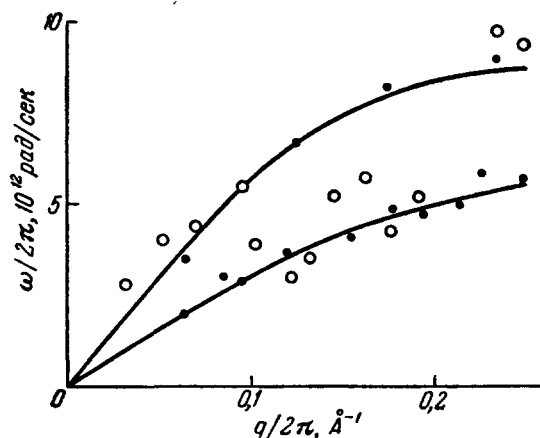


Рис. 10(85). Данные по рассеянию нейтронов, из которых определяется закон дисперсии фононов, распространяющихся вдоль [100] в алюминии. Представлены также теоретические кривые: данные  $\circ$  — Картера,  $\bullet$  — Брокхауза (по<sup>37</sup>).

Картера, Палевского и Юза. Аналогичное исследование было проведено Брокхаузом и Иенгаром<sup>25</sup> на германии, причем было показано,

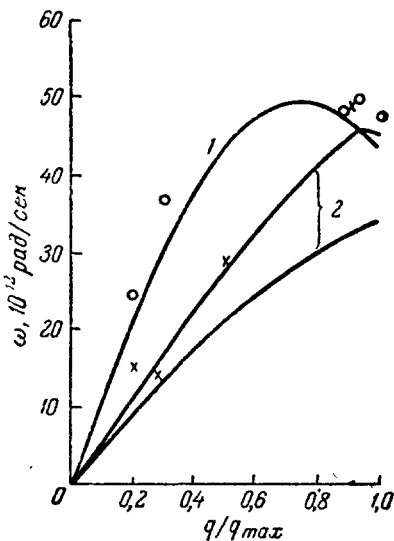


Рис. 9(84). Зависимость частоты от волнового вектора для направления [110] в алюминии.

Экспериментальные точки ( $\circ$  и  $\times$ ) из нейтронных измерений представлены вместе с теоретическими кривыми, полученными из расчетов Сквайрса для продольных и поперечных колебаний. 1 — продольные и 2 — поперечные колебания (по<sup>30</sup>).

в направлениях высокой симметрии в кристалле.

В другой экспериментальной установке, например в установке Брокхауза в Чок-Ривер, падающий пучок нейтронов монохроматизируется кристаллом, а рассеянные образцом нейтроны анализируются другим кристаллом. Применение обоих методов, этого и описанного выше, к изучению колебательных дисперсионных кривых для алюминия подробно описано Брокхаузом и Стюартом<sup>24</sup>; типичная кривая для направления [100] приведена на рис. 10. На рисунке представлены также соответствующие данные

что результаты расходятся со всеми простыми моделями межатомных сил. Однако эти результаты были подтверждены Джонсоном и Локом<sup>66</sup>, которые получили хорошее совпадение при сопоставлении частотных соотношений с температурной зависимостью удельной теплоемкости при низкой температуре, исследованной разными авторами. Это совпадение хорошо видно, если построить температурную зависимость температуры Дебая  $\theta_D$ , как это сделано на рис. 11. Значительный минимум в значениях  $\theta_D$  при 20° К объясняется быстрым ростом  $g(\omega)$  для частот ниже  $2 \cdot 10^{12}$  гц.

Описанный путь нахождения дисперсионной кривой по когерентному неупругому рассеянию является косвенным путем. Частотные характеристики

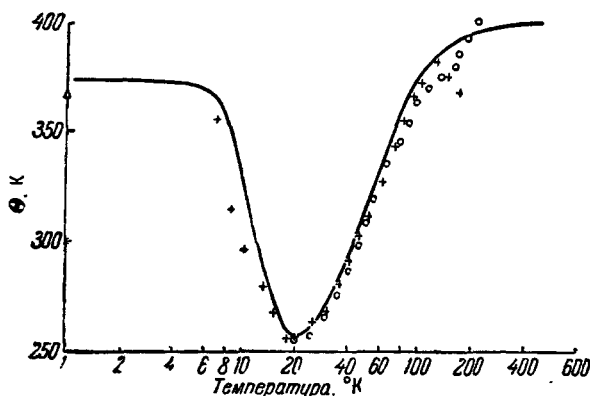


Рис. 11(86). Зависимость дебаевской температуры  $\theta$  (°К) от температуры для германия.

Сплошная кривая получена из данных по рассеянию нейтронов. Экспериментальные точки получены из измерений удельной теплоемкости Кеезона и Перлмана ( $\Delta$ ), Жилла и Паркинсона (+), Истермана и Виртмана (O) (по<sup>66</sup>).

стиги получаются более просто в случае веществ, которые дают почти полностью спиново-некогерентное рассеяние (сечение когерентного рассеяния близко к нулю). Для таких материалов, которые ограничиваются практически водородом и ванадием, закон сохранения импульсов не должен выполняться и спектр рассеянных нейтронов становится непрерывным. Плачек и Ван-Хове<sup>64</sup> показали, что имеется прямая связь между дифференциальным сечением рассеяния  $d^2\sigma/d\Omega dk$ , где  $\Omega$  — телесный угол,

■ функцией распределения частот колебаний  $g(\omega)$ . Выражение имеет вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dk} = \frac{s}{4\pi} \frac{1}{m_A k_0} e^{-2W} \frac{(\kappa - \kappa_0)^2}{|k^2 - k_0^2|} \left[ \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} + \frac{1}{2} (1 \pm 1) \right] g(\omega), \quad (4)$$

где  $s$  — сечение некогерентного рассеяния,  $m_A$  — масса ядра,  $\exp(-2W)$  — фактор Дебая — Валлера, а положительный и отрицательный знак в прямоугольных скобках выбирается в зависимости от того, передается ли энергия от нейтрона к решетке или наоборот. Если, следовательно, мы измеряем экспериментально интенсивность рассеянных нейтронов как функцию  $\kappa$  для данного значения  $\kappa_0$  и данного угла между падающими и рассеянными нейтронами, мы можем тогда определить  $g(\omega)$  из уравнения (4). В то же время мы можем найти  $\omega$  из уравнения (1). Таким образом, получается полный набор данных для построения кривой распределения частот  $g(\omega)$ . Подобного рода эксперимент был проделан Эйзенхауэром и др.<sup>38</sup> в Брукхейвене с объемноцентрированным металлом ванадием на установке, схема которой приведена на рис. 5; результаты этого эксперимента показаны на рис. 12. Это распределение с хорошо разрешенным двойным пиком \*) имеет явно более сложный вид, чем

\*) Кривые с лучшим разрешением получены Н. А. Черноплюковым, М. Г. Земляновым и др. для ванадия, а также для нулевых матриц сплава Ti—Zr и металлического Ni, обогащенного изотопом Ni<sup>62</sup> (ПТЭ, № 5, 40 (1962); ФТТ 5, 112 (1963); Труды Совещания по физике медленных нейтронов, Изд. ОИЯИ, Дубна, 1962, стр. 160. (Прим. перев.)



идеальная дебаевская кривая на рис. 1. Как указывают авторы, полученная форма кривой находится в хорошем согласии с предсказаниями теории колебаний решетке Борна — Кармана.

Некоторые подобные измерения были проделаны также Стюартом и Брокхаузом <sup>113</sup>, и их результаты хорошо соответствуют представленным на рис. 12. Кроме того, эти авторы выполнили также аналогичные эксперименты на образцах из сплава Mn — Co, причем они так выбрали концентрацию марганца и кобальта (имеющих амплитуды рассеяния противоположного знака), что суммарная амплитуда рассеяния оказалась равной нулю. Результирующий сплав  $Mn_{0,42}Co_{0,58}$  соответствует фиктивному графцентрированному элементу с атомным весом 57,3. В спектре этого материала не обнаружено двойного максимума, хотя максимальная частота примерно та же.

#### 4 (7.4). Магнитное рассеяние

До сих пор мы рассматривали передачу энергии между нейтроном и акустическими колебаниями в кристалле. При изучении кристаллов магнитных материалов возможны два новых вида взаимодействия. Во-первых, в магнитном рассеянии появится компонента неупругого рассеяния из-за теплового смещения магнитных атомов из их положений равновесия, которое искажает порядок в расположении магнитных моментов. Этот вклад в неупругое рассеяние назван магнитно-колебательным. Во-вторых, могут происходить изменения и в самой магнитной системе спинов. Действительно, если магнитный спин повернут по отношению к его равновесному положению, это должно вызвать соответствующую реакцию всей системы и может быть описано рядом волн магнитных спинов, аналогично акустическим волнам, которые описывают трансляционные смещения атомов из их равновесных положений. Идея этих спиновых волн принадлежит Блоху <sup>19</sup>; переносимая ими квантованная энергия связывается с «магнонами», так же как квант колебательной энергии связывается с фононом. Полагается, что процесс неупругого рассеяния нейтронов связан с рождением или поглощением магнонов.

Теория подобного рассеяния рассмотрена Эллиоттом и Лаудом <sup>39</sup>, которые детально проанализировали сходство и различие магнонного и фононного рассеяний. В обоих случаях ферромагнитных и антиферромагнитных материалов диффузные рефлексии двух процессов — рассеяния на спиновых волнах и магнитно-колебательного — всегда накладываются друг на друга и экспериментальная трудность состоит в их разделении. Поэтому очень важно, что они имеют различную зависимость от степени намагниченности образца. Интенсивность магнитно-колебательного рассеяния достигает нуля, когда магнитные спины повернуты параллельно вектору рассеяния  $\mathbf{e}$  (согласно выражению  $1 - (\mathbf{e}\mathbf{k})^2$ , где  $\mathbf{k}$  — вектор намагничивания); ясно, что трансляционные смещения магнитных спинов не сказываются на рассеянии, если отсутствует само рассеяние. С другой

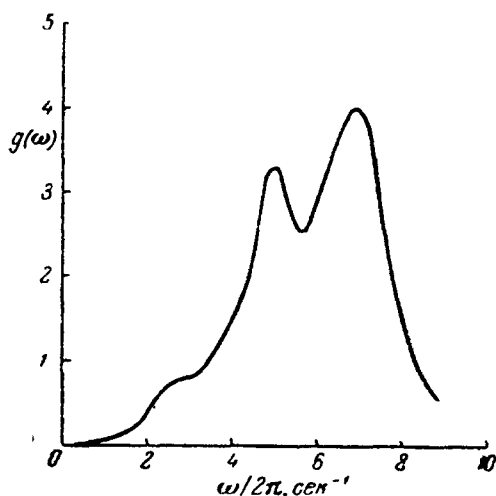


Рис. 12(87). Фононный спектр ванадия (по <sup>38</sup>).

стороны, интенсивность магннного рассеяния изменяется как  $1 + (ek)^2$  и, следовательно, достигает максимума, когда спины ориентированы вдоль вектора рассеяния; в этом положении электроны, которые возмущены спиновыми волнами, и дают максимальный вклад. Экспериментальное подтверждение этому теоретическому рассмотрению было дано Лаудом<sup>79</sup> при исследовании рефлекса (110) железа. В этом частном случае было найдено, что при комнатной температуре возрастание магннного рассеяния и снижение фононного рассеяния (когда немагнитный кристалл

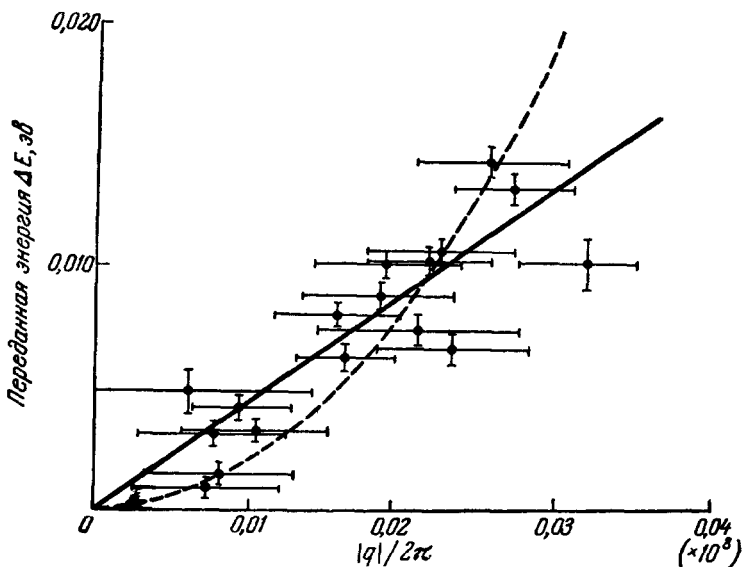


Рис. 13(88). Зависимость переданной энергии  $\Delta E$  от волнового вектора спиновой волны  $|q|/2\pi$  магнетита на фоне линейного (сплошная) и квадратичного (пунктирная линия) дисперсионного закона (по <sup>21</sup>).

намагничивается вдоль вектора рассеяния), грубо говоря, компенсируют друг друга.

По аналогии с простым фононным рассеянием, которое описано ранее для алюминия, из изучения изменений энергии нейтронов при магнитном неупругом рассеянии возможно установить закон дисперсии также и для спиновых волн. Предварительный эксперимент такого рода был осуществлен Брокхаузом<sup>21</sup> на кристалле магнетита. Его результаты приведены на рис. 13; хотя они и не обладают достаточной точностью, чтобы определить детали дисперсионной кривой, они, однако, являются действительной демонстрацией существования спиновых волн и квантованного обмена энергией между ними и падающими нейтронами. Эти измерения дополнены также определением полуширины пиков и интенсивности диффузного рассеяния около максимума (111) в магнетите, выполненным Ристе, Блиновским и Яником<sup>87</sup>, которые повторили более раннюю работу Макрейнольдса и Ристе<sup>82</sup>. Все эти измерения подтвердили теоретическое заключение Г. Каплана<sup>67</sup> и Т. А. Каплана<sup>68</sup>, что в ферритах дисперсионный закон имеет квадратичную форму с частотой, пропорциональной квадрату волнового числа. Из обоих экспериментов следовало, что величина основного интеграла обменного взаимодействия между ионами в положениях  $A$  и  $B$   $I_{AB}$  составляет  $-2 \cdot 10^{-3}$  эв. В соответствующем исследовании антиферромагнитного гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Гудкоп и Ристе<sup>51</sup>

наблюдали диффузный пик возле отражения (111). Их результаты отвечают линейному дисперсионному закону и дают скорость распространения магнонов, независимую от частоты и равную  $3,76 \cdot 10^6$  см/сек. Диффузный пик вызывается действительно антиферромагнитными спиновыми волнами, а не колебаниями решетки, которые, кстати, имеют тоже дисперсионный закон линейного характера; это было доказано путем количественных изменений при охлаждении образца от комнатной температуры до температуры  $-35^\circ\text{C}$ , при которой происходит изменение антиферромагнитной анизотропии.

При приближении температуры к точкам Нееля или Кюри рассеяние нейтронов не может более рассматриваться в рамках взаимодействия

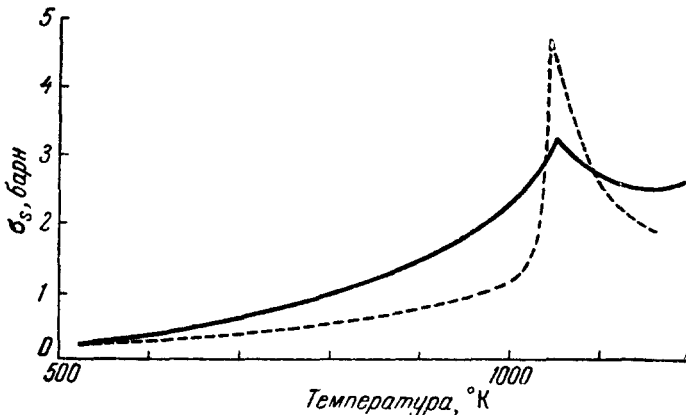


Рис. 14(89). Доказательство существования критического рассеяния в железе в окрестности критической точки из экспериментов по пропусканию Палевского и Юза (сплошная линия) и Сквайрса (пунктирная) (по <sup>108a</sup>).

со спиновыми волнами, так как преобладающим процессом в этом случае будет влияние на рассеяние динамической флуктуации областей ближнего порядка; этот процесс дает критическое рассеяние, аналогичное явлению критической опалесценции, которое наблюдается в видимом свете при его прохождении через газ или жидкость, находящиеся вблизи критической точки. Это критическое рассеяние нейтронов наблюдалось экспериментально различными путями и было теоретически рассмотрено Ван-Хове <sup>118</sup>; теория была развита впоследствии Эллиоттом и Маршаллом <sup>40</sup>. При приближении температуры к точке Кюри  $T_c$  дальний порядок в магнитном домене нарушается, остается ближний порядок в областях меньшего размера, который заметно проявляется при прохождении через  $T_c$ . Эти области достигают максимального размера  $10-24 \text{ \AA}$  при критической температуре, после которой упорядочение падает, но не исчезает совсем при перегревах на 100 градусов и даже больше. Так как ближний порядок по своей природе является динамическим, критическое рассеяние частично неупруго, но вблизи точки Кюри и при малых углах рассеяния оно преимущественно упруго. Это явление обнаруживалось несколькими путями. Сначала Палевский и Юз <sup>89</sup> и Сквайрс <sup>111</sup> показали, что имеется значительное увеличение полного сечения железа для длинноволновых нейтронов в  $T_c$ , как это представлено на рис. 14. Макрейнольдс и Ристе <sup>82</sup> показали, что имеется соответствующий пик диффузного рассеяния вокруг магнитного рефлекса (111) магнетита, а Лауд <sup>80</sup> обнаружил диффузное рассеяние вокруг рефлекса (110) железа. Но, пожалуй, наиболее прямое доказательство этого эффекта было дано Уилкинсоном и Шэллом <sup>129</sup>,

которые измерили температурную зависимость рассеяния железом на малые углы и из данных по угловому распределению интенсивности рассеяния определили размеры областей ближнего порядка. Их результаты приведены на рис. 15, из которого видно, что чуть ниже  $T_C$  размер областей сразу возрастает с 12 до 25 Å. Имеется качественное соответствие между размерами областей ближнего порядка, определенными различными авторами, и эти размеры по порядку величины совпадают с вычисленными по теории Эллиотта и Маршалла.

До сих пор мы рассматривали взаимодействие между нейтронами и упорядоченными магнитными системами (ферромагнетиками и антиферромагнетиками). Брокхауз<sup>20</sup> исследовал также парамагнитное неупругое рассеяние, следуя теории, развитой Ван-Флеком<sup>119</sup>. Согласно последней среднее квадратичное изменение энергии в парамагнитных материалах составляет

$$\delta E = k\Delta_C \left[ \frac{6}{zS(S+1)} \right]^{1/2},$$

где  $\Delta_C$  — постоянная Кюри — Вейсса,  $S$  — спин парамагнитного иона и  $z$  — число взаимодействующих соседей. Таким образом, когда парное магнитное взаимодействие слабое,  $\Delta_C$  мало (соответствуя очень низкой температуре Кюри) и изменение энергии нейтронов при рассеянии также мало. Это подтверждено результатами Брокхауза<sup>20</sup> при исследовании  $\text{MnSO}_4$  и иллюстри-

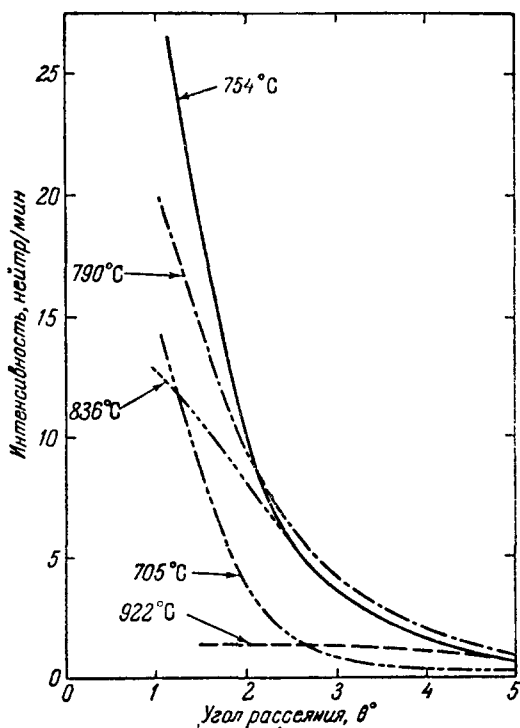


Рис. 15(90). Малоугловое рассеяние железом при различных температурах вблизи температуры Кюри, измеренное Уилкинсоном и Шэллом<sup>129</sup>. Кривые представляют дополнительную интенсивность сверх измеренной при комнатной температуре.

руется на рис. 16 (вверху), где показано, что спектр нейтронов до и после рассеяния практически одинаков. С другой стороны, для  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , в котором парное магнитное взаимодействие между атомами марганца значительно сильнее (а следовательно, выше температура Кюри и больше постоянная Кюри — Вейсса), при рассеянии происходит существенное уширение нейтронного спектра; это показано на рис. 16 (внизу).

До последнего времени экспериментальное исследование неупругого рассеяния нейтронов не успевало за теоретическими предсказаниями и предлагаемыми за этим мыслимыми экспериментальными проверками в связи с редкостью высокоинтенсивных пучков нейтронов, позволяющих осуществлять точные экспериментальные исследования с высоким разрешением по энергии. Теперь же, в связи с тем, что реакторы с более высокими потоками нейтронов стали использоваться более широко, можно ожидать больших успехов в этой области, где подобные исследования являются ценным вкладом в наше понимание твердого состояния.

Типичным примером установки с улучшенными экспериментальными возможностями, которая вступает сейчас в эксплуатацию, является спектрометр по времени пролета, установленный на Харуэлльском реакторе PLUTO и описанный Лоу и Дайером<sup>76</sup>; схема прибора приведена на рис. 17. Коллимированный пучок нейтронов из реактора направляется на два вращающихся диска, расположенных на одной прямой. В дисках, которые вращаются в горизонтальной плоскости со скоростью 30 000 оборотов

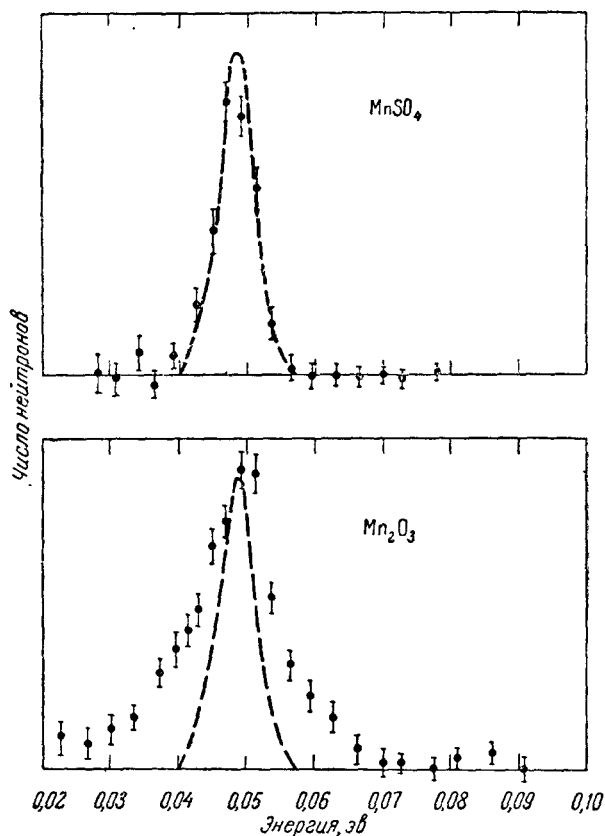


Рис. 16(91). Кривые распределения нейтронов по энергиям (первоначальная длина волны  $1,28 \text{ \AA}$ ) после рассеяния на угол  $11^{\circ}20'$  в  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Пунктирная кривая соответствует геометрической ширине пучка (по <sup>20</sup>).

в минуту, проделаны фасонные отверстия, так что только нейтроны с определенной скоростью могут проскочить пространство между передней стенкой отверстия в первом диске и задней стенкой отверстия во втором диске. Результирующий монохроматический пучок с длиной волны порядка нескольких ангстрем направляется затем на рассеивающий образец, и нейтроны, рассеянные на некоторый выбранный угол, анализируются затем по энергии с помощью 500-канального электронного временного анализатора. Конструкционные принципы механического селектора скоростей такого рода описаны Лаудом<sup>81</sup>.

В другом интересном типе спектрометра, разработанном Брокхаузом<sup>22</sup>, используется вращающийся кристалл. Если, например, гексагональный

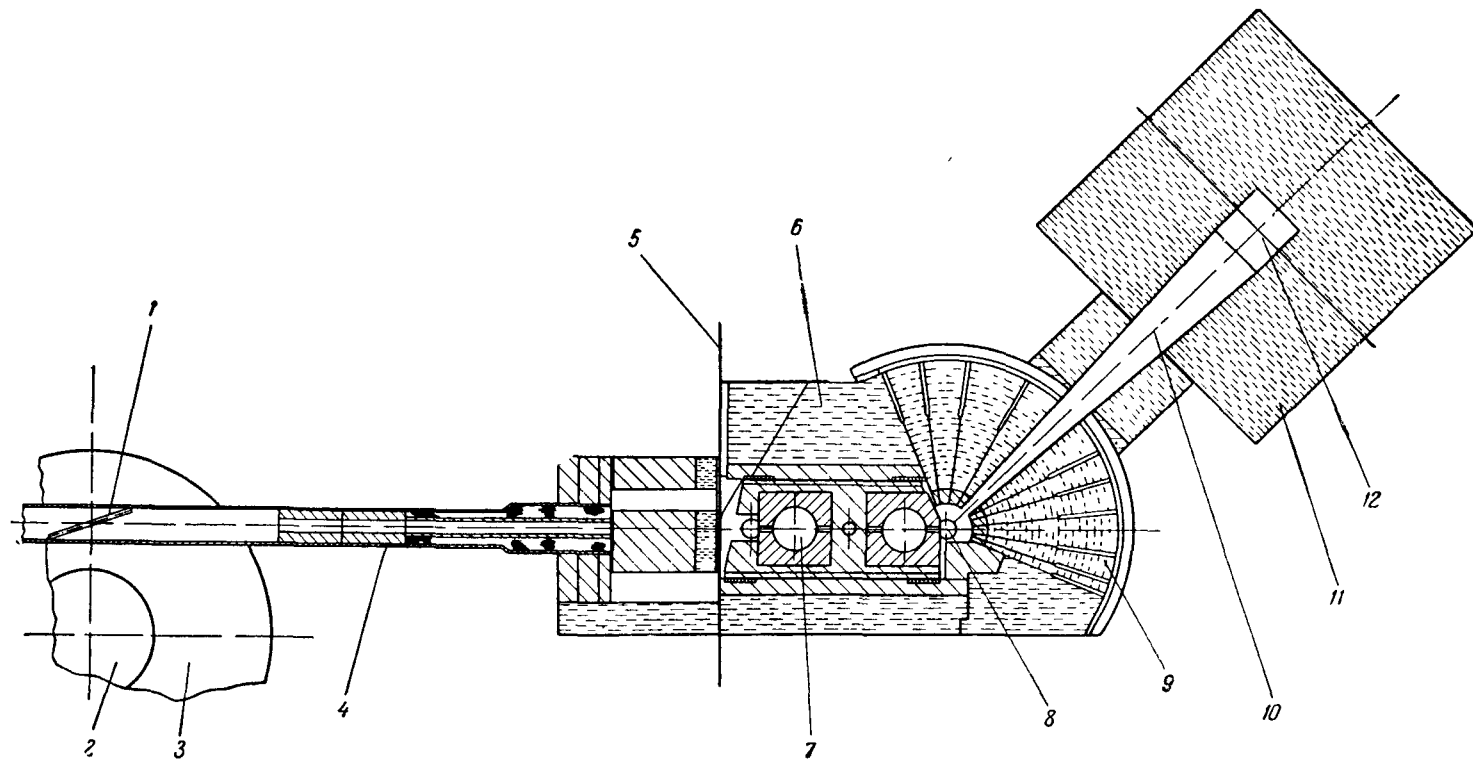


Рис. 17(92). План двухроторного спектрометра нейтронов по времени пролета, установленного на реакторе PLUTO в Харуэлле.  
(по <sup>76</sup>).

1 — Эффективная излучающая поверхность; 2 — активная зона реактора; 3 — замедлитель ( $D_2O$ ); 4 — коллиматор; 5 — защита реактора; 6 — вода; 7 — ротор; 8 — образец; 9 — сегменты; 10 — двухметровая база; 11 — защита счетчика; 12 — счетчик.

кристалл вращается вокруг оси  $c$ , то за один оборот может быть получено шесть всплесков нейтронного потока за счет отражения от шести плоскостей кристалла  $\{10\bar{1}0\}$ . Пучок отфильтрованных нейтронов направляется на такой кристалл; отраженные нейтроны в виде шести последовательных импульсов направляются на образец и после рассеяния анализируются по энергиям по времени пролета.

## II (IX). ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Применение монокристалльных методов, так же как и использование новейших достижений в теории структурного анализа, позволило нейтронно-структурному анализу занять свое место рядом с рентгенографией в качестве прямого метода определения структуры молекул. Разумеется, наиболее существенный вклад нейтронография делает в отношении определения положения и теплового движения водородных атомов, а это чрезвычайно важно в изучении водородсодержащих соединений.

### 1 (9.1). Г и д р а т ы

Вслед за первой работой по изучению структуры льда было предпринято несколько исследований гидратов, чтобы уточнить форму и ориентацию молекул воды в этих соединениях и выяснить роль, которую они играют в построении кристалла и в межмолекулярном взаимодействии.

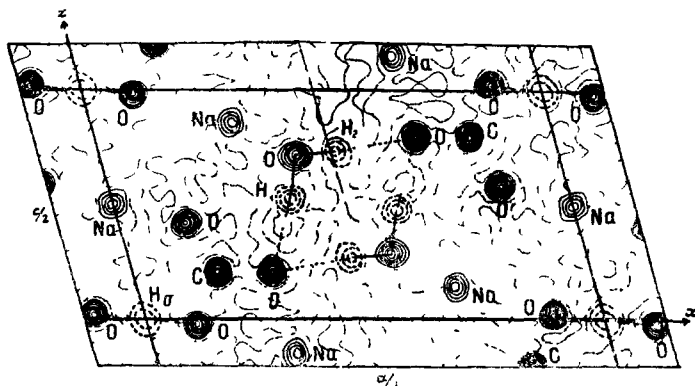


Рис. 18(110). Проекция ядерной плотности полуторного карбоната натрия на плоскость, перпендикулярную к моноклинной оси.

Водородные атомы  $H_1$ ,  $H_2$  образуют водородные связи между атомом кислорода молекулы воды и атомами кислорода  $CO_3$ -групп. Атом водорода  $H_0$  в начале координат образует короткую водородную связь между атомами кислорода соседних  $CO_3$ -групп (по II).

Вид информации, которая может быть при этом получена, хорошо иллюстрируется рис. 18, на котором представлена проекция ядерной плотности дигидрата полуторного карбоната натрия  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ . Здесь каждый атом кислорода молекул воды соединен двумя водородными связями с атомами кислорода карбонатных групп: в свою очередь  $CO_3$ -группы соединены попарно атомом водорода, находящимся в центре симметрии; это приводит к образованию соединенных водородными связями группировок в объеме всего кристалла. Детальное исследование положения атомов в молекуле воды ( $H_1$  и  $H_2$ ) показало, что водородные связи, например  $O - H_1 \dots O$ , не являются строго линейными. Они изогнуты так, что

угол  $\text{H}_1\text{OH}_2$  в молекуле воды более близок к тетраэдрическому углу, чем угол  $\text{O} - \text{O} - \text{O}$ , который существенно больше этого значения. Более ярко выраженным примером того, как молекула воды сохраняет свою форму, несмотря на свое окружение, является работа Бэйкона и Гарднера<sup>13</sup>

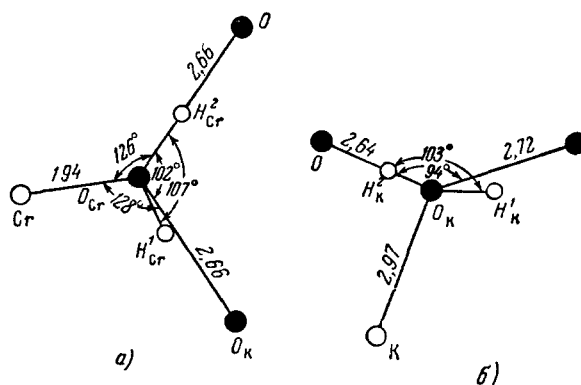


Рис. 19(111). Молекулы воды, окружающие: а) атом хрома и б) атом калия в хромово-калиевых квасцах; видны водородные связи, которые присоединяют их к соседним атомам кислорода (по<sup>13</sup>).

составляет  $3,2 \text{ \AA}$ . Проекция ядерной плотности для этого соединения, полученная Питерсоном и Леви<sup>11</sup>, показала, что расстояние  $\text{O} - \text{H}$  в молекуле воды составляет  $0,95 \text{ \AA}$ , что очень близко к аналогичному значению в парах.

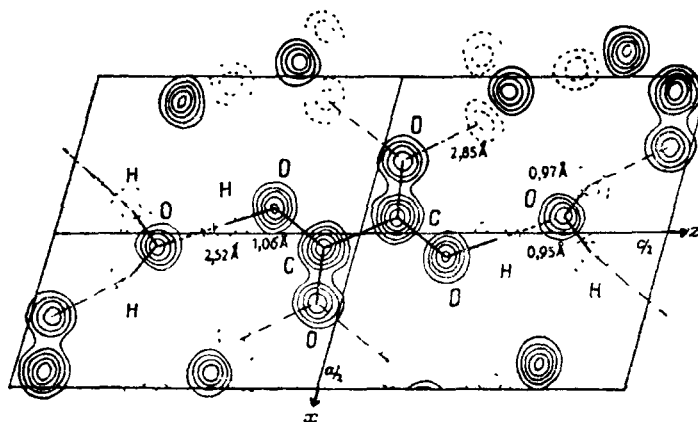


Рис. 20(112). Проекция структуры дигидрата щавелевой кислоты, показывающая наличие двух типов водородной связи.

Короткая водородная связь ( $2,25 \text{ \AA}$ ) соединяет гидроксильные группы с атомом кислорода молекулы воды в одном комплексе. Длинная водородная связь ( $2,85 \text{ \AA}$ ) соединяет атом кислорода карбонильной группы с кислородным атомом молекулы воды в соседних комплексах (по<sup>48</sup>).

С другой стороны, и во льду, и в полуторном карбонате натрия, в которых расстояние  $\text{O} - \text{O}$  гораздо короче (примерно  $2,76 \text{ \AA}$ ), расстояние  $\text{O} - \text{H}$  существенно больше, чем в паре:  $1,01 \text{ \AA}$ . Другим примером является гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором расстояние  $\text{O} - \text{O}$   $2,82 \text{ \AA}$ , а нейтронографически Атодзи и Рэндлом<sup>8</sup> расстояние  $\text{O} - \text{H}$  найдено равным  $0,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$ .



Увеличение расстояния О — Н при укорочении общей длины водородной связи О—Н...О и, следовательно, при ее усилении является общим правилом. Особенно хорошим примером этого является дигидрат щавелевой кислоты  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см. <sup>48</sup>), в структуре которого одновременно присутствуют короткие и длинные водородные связи (рис. 20). Имеется

Таблица I(XXI)

Угол между связями в гидратах

Вещество	Угол (в градусах)		Вещество	Угол (в градусах)	
	Н—О—Н	О—О—О		Н—О—Н	О—О—О
D <sub>2</sub> O (лед) . . . . .	109,1 109,9	109,5 109,4	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	106	84
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·NaHCO <sub>3</sub> · ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	107	114	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	108	97 (О—Cl)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · ·24H <sub>2</sub> O . . . . .			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	106	108
(OK) . . . . .	103	94	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	111; 106; 109	121; 122; 130
(OCr) . . . . .	107	102	BeSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	—	120
			NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	99; 125; 132

короткая сильная водородная связь длиной 2,52 Å между молекулой воды и гидроксильной группой внутри одного комплекса; для этой связи расстояние О — Н составляет 1,06 Å. В противоположность этому общая длина связи между молекулой воды и карбонильной группой соседнего комплекса гораздо больше: 2,85 Å, и соответствующее расстояние О — Н снижается до 0,96 Å — величины, найденной в изолированной молекуле воды.

В табл. I суммированы данные, полученные до настоящего времени относительно валентных углов в гидратах: углы Н—О—Н даны в сравнении с углами О—О—О около центрального атома кислорода молекулы воды. Данные для  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (см. <sup>10</sup>) подтверждают, что молекула воды сопротивляется попыткам раздвинуть принадлежащие ей протоны сверх обычно принятой величины (увеличить угол Н—О—Н), так же как и сдвинуть их.

При оценке важности определения расстояния О — Н было бы чрезвычайно полезно иметь одновременно нейтронографические и рентгенографические данные относительно одного и того же вещества, чтобы иметь возможность судить, совпадает ли точно центр электронного облака вокруг протона с положением самого протона, опре-

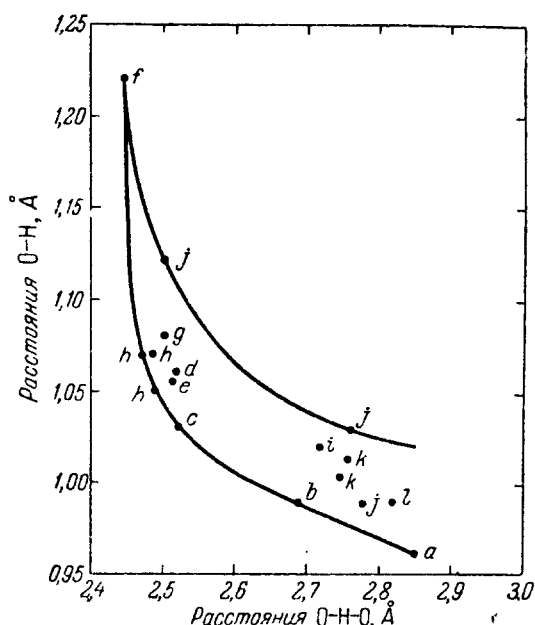


Рис. 21(113). Зависимость расстояний О—Н от О—Н...О.

а, е)  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\alpha\text{-HCO}_3$ ; в)  $\text{KD}_2\text{AsO}_4$ ; д)  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ; ф) диметилглиоксим Ni; г, h)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; и)  $\alpha$ -резорцин, j)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; к)  $\text{D}_2\text{O}$ ; л)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (по в).

деленного с помощью нейтронов. Только для полуторного карбоната получены оба типа данных, и рентгенографические измерения Кэндлина<sup>29</sup> показывают, что как будто электронное облако слегка сдвинуто ближе к атому кислорода по отношению к протону, однако, принимая во внимание заметное различие в длинах связей, найденные при комнатной температуре и температуре жидкого азота, неясно, насколько это заключение отвечает реальности.

Из анализа измерений расстояний  $O-H\cdots O$  и  $O-H$ , проведенных до настоящего времени, ясно, что между ними имеется тесное соответствие. Леви<sup>79</sup> предположил, что все исследованные соединения распадаются на две группы с разными соотношениями этих величин. Однако впоследствии после включения дополнительных данных Атодзи и Рэндел<sup>8</sup> предположили, что это соответствие является не строгим и выражается широкой областью<sup>1</sup> на соответствующем графике (рис. 24). Необходимы дополнительные и более точные измерения, чтобы исследовать эту взаимосвязь надежнее.

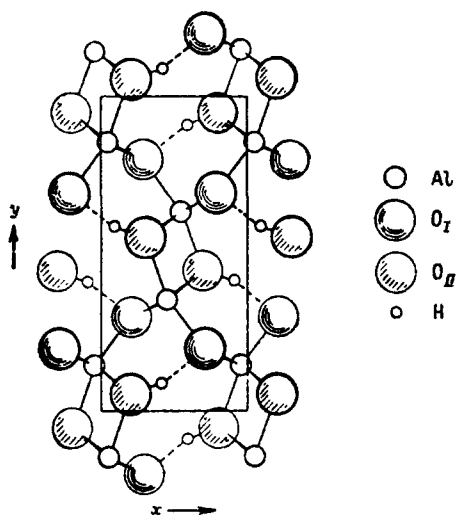


Рис. 22(114). Проекция структуры диаспора,  $AlO(OH)$ , вдоль оси  $c$ .

Обведенные жирнее атомы лежат в плоскости, параллельной чертежу, на уровне  $z = \frac{1}{4}$ , остальные — при  $z = -\frac{1}{4}$  (по<sup>26</sup>).

которые их не имеют. Длина связи  $O_{II}-H\cdots O_I$  2,65 Å и расстояние  $O-H$  1,00 Å, причем атом водорода смещен от линии, соединяющей центры кислородных атомов.

При исследовании структуры гидроокиси лития  $LiOH$  (на монокристаллах). Дахс<sup>35</sup> обнаружил водородную связь с расстоянием  $O-H$  0,98 Å, но, с другой стороны, было показано, что в  $Ca(OH)_2$  водородные связи отсутствуют; Бюсинг и Леви<sup>26</sup> нейтронографически подтвердили структуру, предложенную ранее Берналом и Могоу<sup>15</sup>.

Структура слоистая с большими расстояниями  $O-O$ , 3,3 Å, и эти расстояния в сочетании с идеальной спайностью справедливо привели к заключению об отсутствии водородных связей между слоями.

Атодзи и Уильямс<sup>9</sup> исследовали дейтерированные образцы гидроокиси лантана  $La(OH)_3$  (на порошках) и определили межатомные расстояния 2,28 Å для  $D-D$  и 2,74 Å для  $D-O$ ; так же как и в  $Ca(OH)_2$ , водородные связи отсутствуют.

## 2 (9.2). Неорганические гидроокислы

Бюсинг и Леви<sup>27</sup> изучили диаспор  $AlO(OH)$  и подтвердили структуру, предложенную ранее Ювингом<sup>44</sup> на основании рентгенографических данных с привлечением геометрического анализа. Структура представлена на рис. 22 в проекции вдоль оси  $c$ : все атомы лежат в одной из двух плоскостей с

$$z = +\frac{1}{4} \text{ и } z = -\frac{1}{4},$$

параллельных плоскости чертежа. Имеется два типа атомов кислорода:  $O_{II}$ , заштрихованные на рисунке, имеют в непосредственной близости атомы водорода, и  $O_I$ ,

## 3 (9.3). А ли ф а т и ч е с к и е с о е д и н е н и я

Изучение мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , выполненное Уоршемом, Леви и Петерсоном<sup>138</sup> показало, что атомы водорода компланарны с остальной частью молекулы. Детали структуры этого соединения приведены на рис. 23, из которого видно, что имеется два кристаллографически различных

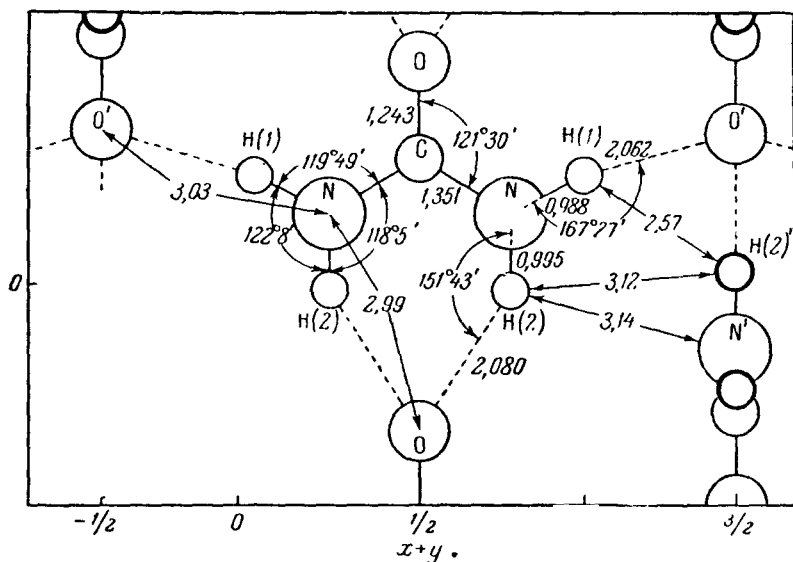


Рис. 23(115). Расположение атомов в молекуле мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , полученное по нейтронографическим данным.

Атомы водорода двух типов Н (1) и Н (2) образуют изогнутые водородные связи длиной 3,03 и 2,99 Å соответственно между атомами N и O (по<sup>138</sup>).

атома водорода  $\text{H}_1$  и  $\text{H}_2$ , которые принимают участие в образовании водородных связей между атомами азота и кислорода. Ни в одном случае водородная связь не является линейной.

Нейтронографические экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов с введением индивидуальных анизотропных тепловых факторов и было найдено, что тепловые колебания здесь особенно велики.

Точность определения постоянных подтверждается очень маленьким значением фактора недовосторности  $R$  (4%), определяемого как  $\Sigma |F_o - F_p| / \Sigma |F_p|$ , где  $F_o$  и  $F_p$  — экспериментальные и рассчитанные значения структурных амплитуд.

Петерсон и Леви<sup>92</sup> исследовали кислый мелеат калия, который содержит короткую водородную связь длиной 2,44 Å. Невозможно определить, является ли водородная связь между двумя атомами кислорода стационарно или статистически центрированной. Получен неожиданный результат, что тепловые колебания поперек связи  $\text{O} - \text{H} - \text{O}$  у атомов кислорода больше, чем у атомов водорода, так что последний, по-видимому, очень сильно связан с обоими атомами кислорода, а это в какой-то мере поддерживает гипотезу стационарной центрированности.

Хвослеф<sup>65</sup> исследовал пентаэритрит  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ , в котором гидроксильные группы соединены длинной водородной связью (2,70 Å). В этом случае водородная связь явно асимметрична с упорядоченно

расположенными атомами водорода и расстоянием  $O-H$ , уменьшенным до  $0,94 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Это расстояние заметно меньше найденного в структуре льда.

Расстояние  $C-H$  в кубическом гексаметилентетраамине, определенное Андресеном<sup>5</sup>, составляет  $1,13 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Это заметно меньше того, которое было найдено рентгенографически, но совпадает с данными электронографического определения.

#### 4 (9.4). Ароматические соединения

К настоящему времени нейтронографически исследовано несколько ароматических соединений; в данном случае, помимо изучения как внутримолекулярной, так и межмолекулярной водородной связи представляет также интерес непосредственно и точно установить длину связи  $C-H$ , которая может быть сравнена с результатом спектроскопического определения. Более того, существенный вклад водородных атомов в интенсивность

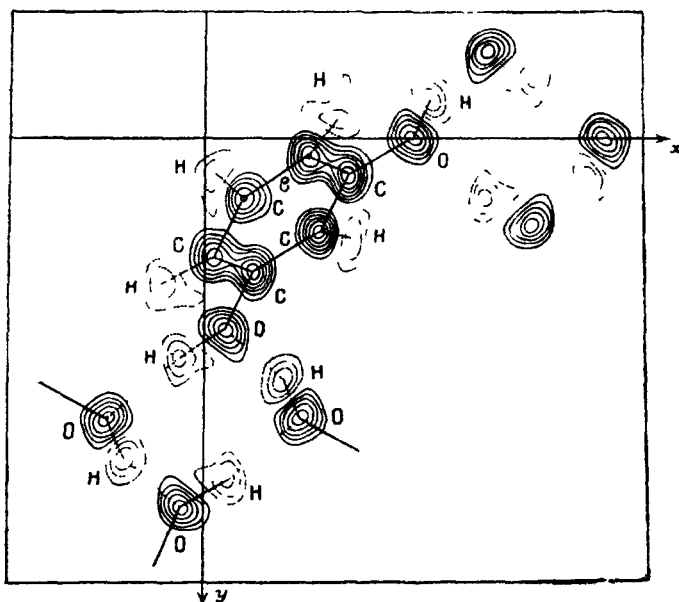


Рис. 24(116). Проекция структуры  $\alpha$ -резорцина на плоскость, перпендикулярную к оси  $z$  (показаны межмолекулярные связи) (по<sup>11</sup>).

дифракционных максимумов дает возможность исследовать тепловые колебания протонов с достаточной точностью. Если дополнить рентгенографические данные нейтронографическими, можно получить более полные сведения относительно тепловых колебаний молекул — плоскопоступательных или вращательных. Опубликованные до настоящего времени нейтронографические исследования ограничивались только получением проекций на основные кристаллографические плоскости, однако сейчас проводятся первые исследования с привлечением трехмерных данных; впоследствии, когда более высокие нейтронные потоки снизят необходимое для измерений время, эти исследования, несомненно, станут вполне обычными. Подобный анализ ферроцена  $C_{10}H_{10}Fe$  был сделан Уиллисом<sup>132</sup>.

Первая нейтронная проекция ароматического соединения представлена на рис. 24; это проекция  $\alpha$ -резорцина на плоскость (001), полученная Бэйконом и Кэрри<sup>11</sup>. Она может быть сравнена с результатом более раннего рентгенографического исследования Робертсона<sup>99</sup>, полученным на примерно аналогичной стадии развития техники рентгеноструктурного анализа. Как новый результат, на рис. 24 представлена, в частности спиральная система водородных связей, которая соединяет между собой четыре гидроксильные группы в элементарной ячейке и, таким образом, играет фундаментальную роль в образовании трехмерной кристаллической структуры.

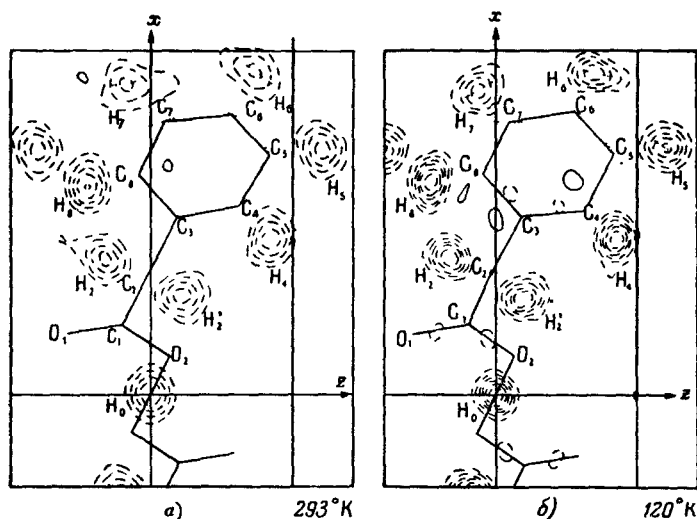


Рис. 25(117). Очертания атомов водорода в К—Н-бифенилацетате при а) 293° и б) 120° К.

Крестиками обозначены положения атомов углерода и кислорода в структуре (по 11а).

Как пример применения нейтронографии к исследованию молекулярных колебаний, можно привести рис. 25, на котором представлены атомы водорода в структуре кислого бисфенилацетата калия  $\text{KN}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2$ . На рисунке представлена «дифференциальная» проекция, на которой подробности в строении атомов водорода выявляются значительно точнее в результате исключения вклада остальных атомов при выполнении фурье-синтеза. Эти атомы естественно наделены анизотропными тепловыми колебаниями, которые определяются для них анализом нейтронографических экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Представленные на рисунке две проекции являются результатами исследования, полученными при температурах 293 и 120° К; заметно ожидаемое снижение амплитуд тепловых колебаний, которое сказывается на повышении высоты максимумов по мере понижения температуры. В то же время повышение амплитуды тепловых колебаний можно заметить при анализе различных атомов водорода при переходе от центральных атомов (в частности, находящегося в центре симметрии) к атомам, расположенным на периферии молекулы; это повышение может быть связано с вращательными колебаниями молекулы. Одной из причин интереса к этому соединению является вопрос о характере водородной связи между атомами кислорода  $\text{O}_2$ , пересекающей центр симметрии молекулы

является ли эта связь истинно «центральной» или это статистическое наложение асимметричных связей. Вывод, сделанный на основании детального анализа пика, соответствующего  $H_0$ , при двух температурах, говорит в пользу центральной связи, но еще не с полной достоверностью. Сомнения остаются из-за ограниченной точности в измерениях интенсивности отражений; роль этого фактора особенно возрастает при определении большого числа позиционных и тепловых параметров из ограниченного числа отражений. Кроме того, размытие максимумов фурье-синтеза в результате ограничения числа экспериментально измеренных отражений (обрыва ряда) по своей величине аналогично размытию, которое возникает из-за тепловых колебаний атомов и нулевой энергии.

По мере того как повышается объем и надежность выводов структурного анализа (путем введения, скажем, анизотропии тепловых колебаний атомов в молекуле), становится особенно важным критически сравнить результаты рентгено- и нейтроноструктурных исследований. Это было сделано в некоторых отношениях для мочевины, упомянутой выше в этой главе, и для дихлордифенилсульфона ( $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ), которая исследовалась параллельно рентгенографически Саймом и Эйбрахамсом<sup>109</sup> и нейтронографически Бэйконом и Кэрри<sup>12</sup>. Можно считать установленным, по крайней мере в первом приближении, что тепловое движение электронного облака и ядер в таких атомах, как углерод и кислород, одинаково. Однако еще не ясно, насколько далеко простирается это совпадение. Несомненно, эта общая закономерность будет исследована подробнее, как только будут проделаны исследования подобного рода для более широкого круга соединений.

### III(XII). ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОКИСЛЫ, СУЛЬФИДЫ, ГАЛОГЕНИДЫ И Т. Д.)

Кроме самих переходных металлов, интенсивному исследованию подверглись химические соединения, в состав которых входят переходные элементы группы железа, и значительно позднее — соединения редкоземельных элементов.

Первое опубликованное исследование магнитной структуры было проделано на окиси марганца.

#### 1 (12.1). Окислы и сульфиды металлов группы железа типа $\text{MX}$ и $\text{MX}_2$

$\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ . В гл. VI мы рассмотрели уже результаты исследования диффузного парамагнитного рассеяния различными солями, в состав которых входит  $\text{Mn}^{2+}$ . Эти исследования выражались в нахождении формфактора  $f$  магнитного рассеяния и в количественной проверке формулы Халперна и Джонсона для случая, когда магнитные моменты в парамагнитном состоянии ориентированы беспорядочно.

Бизе, Сквайр и Тсай<sup>18</sup>, базируясь на определенной экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости от температуры, предположили, что окисел марганца при низкой температуре является антиферромагнетиком. Предполагалось, что ниже температуры  $120^\circ \text{K}$ , при которой на кривой восприимчивости был обнаружен пик, магнитные моменты ориентированы в равной мере параллельно и антипараллельно какому-то определенному направлению, что должно приводить к нулевому макроскопическому моменту. Теоретическое рассмотрение антиферромагнетиков такого типа было осуществлено Неелем<sup>86, 87</sup>, Биттером<sup>16</sup>,

Ван-Флеком<sup>12</sup>, Андерсоном<sup>3,4</sup> и Ли<sup>74</sup>, но впервые существование антиферромагнитного упорядочения было доказано с помощью дифракции нейтронов.

На рис. 26 представлены нейтронограммы  $\text{MnO}$ , полученные при 293 и 80° К (по Шэллу и Смарту<sup>107</sup>). Эти две температуры соответственно выше и ниже точки антиферромагнитного перехода (120° К), обнаруженного магнитными измерениями. Наиболее характерным для этих нейтронограмм является то, что при низкой температуре появляется дополнительный максимум (в частности, при угле  $\theta \approx 6^\circ$ ), который не может быть

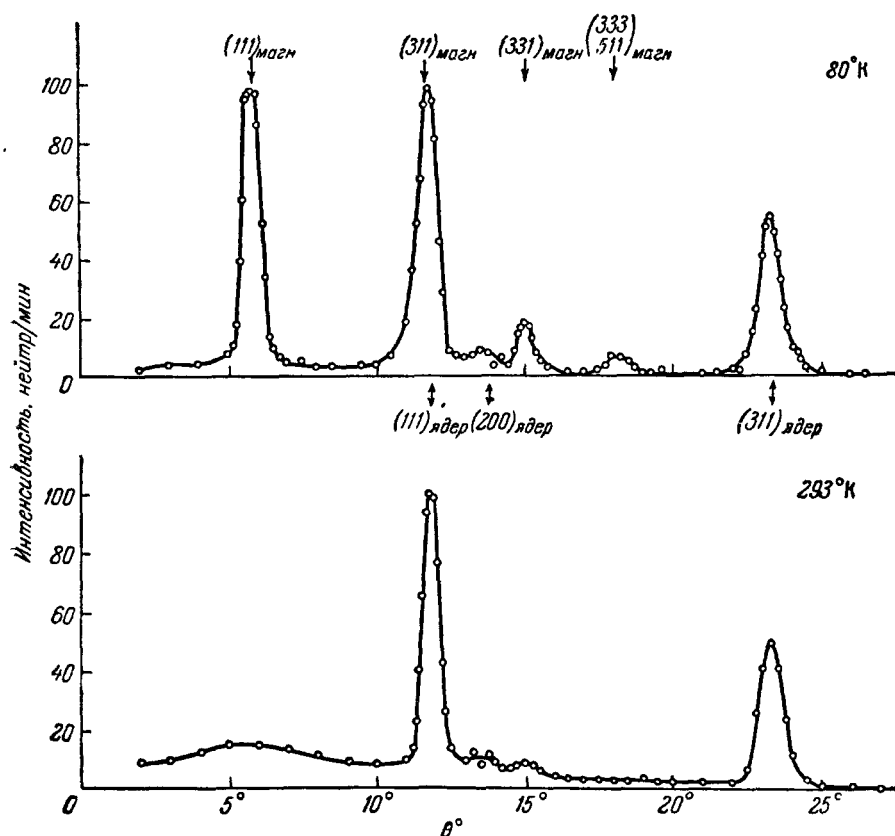


Рис. 26(142). Нейтронограммы  $\text{MnO}$  при 80 и 293° К (выше и ниже точки Кюри 120° К).

На нейтронограмме, полученной при низкой температуре, присутствует антиферромагнитный максимум, который может быть проиндиферирован с точки зрения магнитной элементарной ячейки с периодами, вдвое большими химической (по<sup>107</sup>).

объяснен с точки зрения обычной химической кубической гранецентрированной элементарной ячейки типа  $\text{NaCl}$  с  $a \approx 4,426 \text{ \AA}$ . Однако появление этого дополнительного максимума, как и некоторых других, под большими углами  $\theta$  удалось объяснить исходя из ячейки с периодами, вдвое большими прежних, а именно с  $a = 8,86 \text{ \AA}$ . На этом основании этому максимуму приписаны индексы (111). Измерения при промежуточных температурах показали, что интенсивность этого максимума падает при нагревании образца, как это показано на рис. 27 (по Шэллу и др.<sup>67</sup>), приближаясь к нулю в области переходной температуры, которая определена из магнитных и тепловых измерений. Поэтому ясно, что этот пик является максимумом

когерентного магнитного рассеяния и что магнитная элементарная ячейка, по крайней мере в отношении магнитных моментов, имеет периоды  $2a$ , т. е. вдвое больше периодов химической ячейки. Интенсивности наблюдаемых максимумов, а именно (111), (311), (331) и (511), зависят от расположения магнитных моментов в магнитной элементарной ячейке. Эти наблюдаемые значения интенсивности сравнены с рассчитанными теоретически для различных моделей магнитных структур, предложенных Нелем<sup>88</sup>; при этом предполагалась справедливость уравнения (6,10) гл. VI для вычисления магнитной амплитуды рассеяния ионов  $Mn^{2+}$ , расположенных упорядоченно, и вводилась поправка на формфактор  $f$ , полученный из парамагнитного рассеяния.

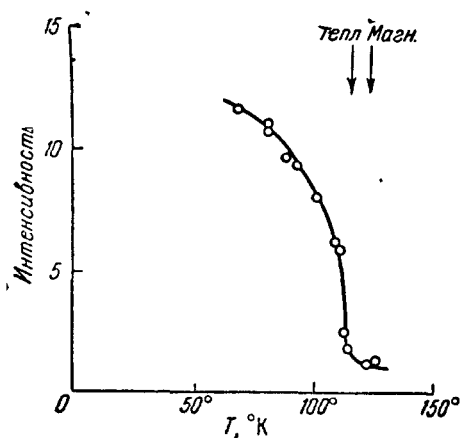


Рис. 27(143). Температурная зависимость интенсивности магнитного максимума (111)  $MnO$ .

Показано положение точек Кюри, полученных из магнитных и тепловых измерений (по 108).

Вопрос об истинной магнитной структуре  $MnO$  дискутировался широко, но фактически из порошковых данных невозможно получить однозначного решения. Это может быть сделано только из экспериментов с однодомённым монокристаллическим образцом. Однако удвоение периодов, однозначно установленное из порошковых данных, определенно говорит о том, что спины двух соседних атомов  $Mn$  (таких, как  $A$ ,  $D$  на рис. 28) ориентированы

антипараллельно. Однако удвоение периодов, однозначно установленное из порошковых данных, определенно говорит о том, что спины двух соседних атомов  $Mn$  (таких, как  $A$ ,  $D$  на рис. 28) ориентированы

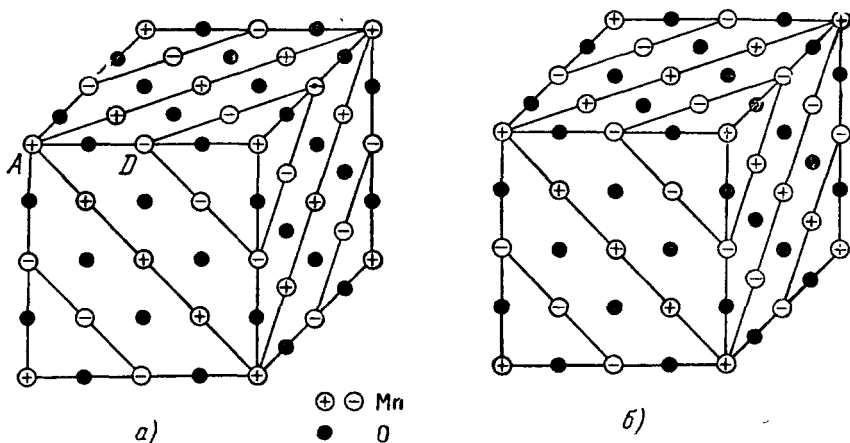


Рис. 28(144). Возможные модели магнитной структуры  $MnO$  с антипараллельно направленными спинами ближайших соседей (например,  $A$  и  $D$ ).

Модель (а) — одна из предложенных Шеллом, Страуссером и Уолланом, состоит из ферромагнитных плоскостей, параллельных одной из плоскостей (111). Модель (б) предложена Ли. Дальнейшие исследования показали, что верна модель (а), причем магнитные моменты лежат в плоскостях (111).

антипараллельно. Магнитное взаимодействие между ними должно быть косвенного характера — через атомы кислорода, разделяющие их.

Модель структуры, впервые предложенная Шеллом, Страуссером и Уолланом<sup>108</sup>, соответствует представленной на рис. 28, а: магнитные



моменты ориентированы вдоль ребра куба; при этом получается количественное согласие с измеренными значениями интенсивности магнитных максимумов. Аналогичное заключение было сделано относительно структуры  $\text{CoO}$ , причем чрезвычайно удивительным является тот факт, что оба эти окисла имеют одинаковую магнитную структуру, в то время как  $\text{MnO}$  претерпевает ромбоэдрическое искажение ниже точки Нееля, а  $\text{CoO}$  становится тетрагональным с  $c/a < 1$ .

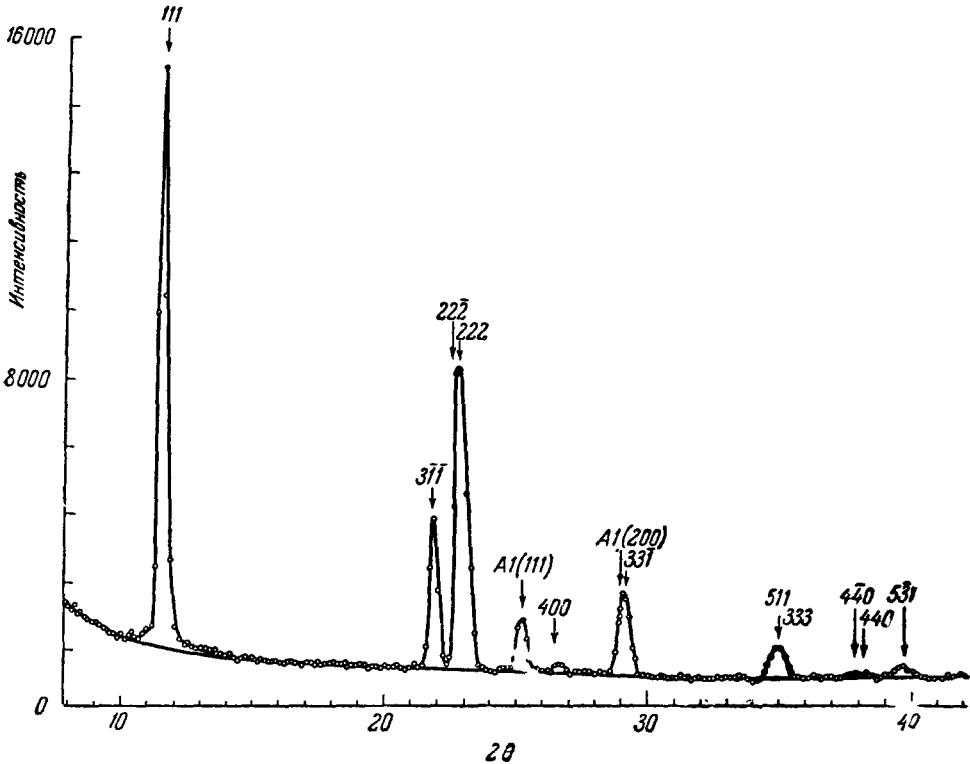


Рис. 29(145). Нейтронограмма  $\text{MnO}$  при  $4,2^\circ \text{K}$ , полученная со значительно улучшенным угловым разрешением.

Все максимумы проиндцированы в предположении магнитной (увеличенной) элементарной ячейки (по  $100$ ).

Ли<sup>89</sup> показал, что модель (б) на рис. 28 должна приводить к тем же значениям интенсивности, что и модель (а) с моментами, направленными вдоль  $[001]$ . Более того, на порошковых нейтронограммах можно измерить только общее отражение от всех граней, таких как  $(111)$ ; отсюда следует, что для модели (б) интенсивности не будут различаться при различных произвольных направлениях магнитных моментов. Некоторое суждение о реальной ориентации моментов может быть получено, исходя из искажения элементарной ячейки ниже температуры Нееля; так, Ли предположил, что в  $\text{MnO}$  (и  $\text{NiO}$ ) моменты ориентированы вдоль  $[111]$ , в то время как в  $\text{CoO}$  моменты направлены вдоль  $[100]$ . Однако Россу<sup>100</sup> на основании более надежных данных удалось показать, что ни Ли, ни Шэлл, Страусер и Уоллан не были правы. Измерения Росса были выполнены при  $4,2^\circ \text{K}$ , где ориентация магнитных моментов осуществляется полностью; поэтому на его нейтронограммах, более качественных по угловому разрешению, не только разрешились магнитный (очень важный

для интерпретации) пик (311) и соседний ядерный пик (222), но и появилось еще несколько новых магнитных максимумов, поддающихся количественному измерению. Это улучшение экспериментальных условий видно из сравнения рис. 29 и рис. 26. Из измерений Росса стало ясно, что ни расчет интенсивности максимума (111), ни расчет отношения интенсивностей (111)/(113) для обеих моделей, Ли и Шэлла, не дают достаточной информации, чтобы сделать решающий выбор. Лучшее соответствие получено для модели (а), если предположить, что магнитные моменты лежат в плоскости (111). Из порошковых данных нельзя сказать, в каком именно направлении в этой плоскости ориентированы моменты. Данные Росса были подтверждены Корлиссом, Эллиоттом, Хастингсом<sup>32</sup>. Искривление кубической элементарной ячейки при 4,2° К дает основание приписать основному магнитному отражению индексы (111) (а не (11 $\bar{1}$ )), и это подтверждает предположение, что магнитная структура содержит ферромагнитные плоскости, ориентированные перпендикулярно к ромбоэдрической оси.

Росс получил аналогичные результаты для NiO; предлагаемая им структура снова соответствует изображенной на рис. 28, где магнитные моменты лежат в ферромагнитных плоскостях (111) и направлены антипараллельно в соседних слоях. Сходство магнитных структур соответствует результатам Томбса и Руксби<sup>17</sup>: MnO и NiO претерпевают ромбоэдрическое искажение при переходе в антиферромагнитное состояние. С другой стороны, интенсивности пиков нейтронограммы CoO (переходящего в тетрагональную сингонию) противоречат и модели (а) с моментами, ориентированными вдоль [100] или лежащими в плоскости (111), и модели (б). Наилучшее согласие с экспериментом получено для модели (а) с ориентацией моментов вдоль направления  $[\bar{1}\bar{1}7]$ , которое образует угол примерно 11° с ребром куба. Эта модель нашла теоретическое подтверждение в работах Нагамии и Мотизуки<sup>83</sup>.

Последний член этой серии окислов, FeO, обладает также особой структурой. Нейтронограмма порошка этого соединения отличается тем, что на ней отсутствует максимум (111), но присутствуют остальные — (311), (31 $\bar{1}$ ), характеризующие магнитную ячейку с удвоенным периодом. Отсутствие рефлексов (111) указывает на то, что магнитные моменты направлены вдоль вектора рассеяния для этого рефлекса, т. е. вдоль оси [111]. К такому же заключению пришли ранее Шэлл, Страуссер и Уоллан<sup>108</sup>.

Экспериментальные результаты Росса, полученные им на порошках, были подтверждены затем на монокристаллах NiO.

В табл. II суммированы данные по структуре описанных окислов, включая направления моментов, полученные различными авторами.

Росс отметил еще одно обстоятельство, вносящее некоторую неопределенность в количественные данные. Под максимумом когерентного упругого рассеяния (111) нейтронограммы MnO присутствует широкий диффузный горб. Предполагается, что у домена в MnO имеется относительно толстая стенка и постепенное изменение ориентации спина на обратную приводит к возникновению диффузного упругого рассеяния. Росс<sup>74</sup> отметил, что приведенная выше интерпретация порошковых данных основывается на предположении, что имеется лишь ориентация моментов в элементарной ячейке. Он показал, что этим же результатам соответствуют многоосные структуры — квадратные, трехугольные и гексагональные комбинации осей. Однако измерения на монокристаллах однодоменных кристаллах приводят только к одноосной структуре. Росс исследовал магнитное рассеяние тонким срезом монокристалла, который параллельно исследовался в поляризованном свете. Из последних измерений воз-

Т а б л и ц а II(XXIII)

Структура окислов металлов группы железа  
(относится к двум структурам рис. 28)

Соединение	MnO	FeO	CoO	NiO
Точка Нееля $T_N$ . . . . .	122° К	198°	291°	523°
Симметрия ниже $T_N$ . . . . .	Ромбоэдр., $\alpha < 60^\circ$	Ромбоэдр., $\alpha > 60^\circ$	Тетрагон., $c/a < 1$	Тетрагон., $\alpha < 60^\circ$
Направления магнитных момен- тов:				
Шэлл и др. . . . .	[001] (a)	[111] (a)	[001] (a)	[001] (a)
Ли . . . . .	[111] (б)	[111] (б)	[001] (б)	[111] (б)
Росс . . . . .	(111) (a)	[111] (a)	[111] (a)	(111) (a)

можно определить распределение ромбоэдрических искажений в образце и, следовательно, доменную структуру. В наиболее совершенных кристаллах обнаружен единственный вид дефектов — двойники, причем двойникование фиксирует направление намагничивания перпендикулярно к границе двойника. Двойникование может быть снято путем наложения механического направления. Это приводит к образованию многоосной доменной структуры, в которой единственным изменением при пересечении доменной границы является вращение магнитного момента в плоскости (111). Позднее было показано (Росс<sup>75</sup>), что спины ориентированы в этой плоскости вдоль направления  $\langle \bar{1}10 \rangle$ .

Здесь можно заметить, что многоосная структура действительно существует в некоторых материалах; Корлисс<sup>34</sup> и др. описали «зонтичную» спиновую модель в селениде хрома.

Прежде чем перейти к описанию других магнитных материалов, необходимо сделать некоторые замечания (в связи с рис. 28) относительно подсчета интенсивностей рефлексов для постулируемых магнитных структур. Когда для модели (a) рассчитывается интенсивность магнитного максимума (111), нужно помнить, что симметрия этой магнитной структуры не является кубической и что четыре пары плоскостей, образующих форму {111}, не являются более идентичными. Только плоскости (111) и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  этой формы будут давать вклад в отражение, так как только они образованы атомами, спины которых имеют одинаковое направление. Другие плоскости, например  $(\bar{1}1\bar{1})$ , содержат равное число положительно и отрицательно ориентированных магнитных моментов и, следовательно, не будут давать вклада в отражение. Результатом этого будет снижение фактора повторяемости для максимума (111) с 8 до 2. В самом деле, когда Росс прилагал механическое напряжение к монокристаллу, делая его монокристаллом, он обнаружил, что шесть из восьми рефлексов формы {111} пропадают.

Монокристалл может обладать псевдокубической структурой только в многодоменной форме; при этом имеются четыре способа выбора особого направления [111]. В менее симметричных системах, таких как ромбоэдрическая, особая антиферромагнитная ось может существовать, если моменты параллельны особому кристаллографическому направлению; это направление является общим для всего кристалла, и оно может быть выделено с помощью порошковых данных. В этом случае существование такой оси может быть непосредственно проверено путем измерения

зависимости интенсивности отражений поляризованных нейтронов от ориентации вектора поляризации по отношению к антиферромагнитной оси. Такие измерения были проведены Натансом и др.<sup>85</sup> на монокристалле  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; их результаты явились прямым доказательством тех структур, которые предполагались косвенно из измерений на неполяризованных нейтронах и описание которых будет дано ниже.

Обсуждение ограничений метода порошка в отношении определения магнитных структур было осуществлено Ширане<sup>105a</sup>; он обратил особое внимание на неэквивалентность различных плоскостей кристаллической формы  $\{hkl\}$ , которую необходимо учитывать при подсчете интенсивности для различных ориентаций моментов. Ширане приводит выражение для подсчета интенсивности максимумов порошковых нейтронограмм для магнитных структур различной симметрии, понимая под симметрией «конфигурационную симметрию», которая учитывает различную ориентацию магнитных моментов как знак  $+$  или  $-$ , но не учитывает их действительного направления. В этом представлении структура MnO и других окислов является ромбоэдрической, в то время как ферромагнетики, такие как железо, остаются кубическими. Выражение показывает, что при кубической симметрии из порошковых данных никакой информации относительно направления спинов нельзя получить; для одноосных кристаллов из подобных данных можно только определить угол между направлением спинов и этой особой осью. В качестве трех хороших примеров можно привести: 1) железо, для которого ничего нельзя получить, 2) MnO, в структуре которого спины перпендикулярны направлению  $[111]$ , но неизвестно, куда они направлены, 3) FeO, где спины направлены вдоль направления  $[111]$ ; это является случаем, когда полные сведения могут быть получены из порошковых данных. Мы еще вернемся к наиболее общему случаю при обсуждении структуры NiF<sub>2</sub>.

В приведенных рассуждениях об интерпретации нейтронографических данных для антиферромагнитных окислов было сказано очень мало о магнитном квантовом состоянии атомов металла. Фактически интерпретация состоит не только в выборе магнитной структуры (включая направления спинов), которая даст наилучшее совпадение интенсивностей магнитных максимумов, но и в нахождении  $S$  (в выражении (6,10) гл. VI), которое приведет это совпадение в абсолютную шкалу. Случай MnO является простейшим, так как ион Mn<sup>2+</sup> находится в  $S$ -состоянии и его магнитный момент обусловлен исключительно спином. Совпадение с абсолютными интенсивностями, которые определяются наиболее просто с помощью сравнения с ядерными максимумами, получается автоматически при  $S=5/2$  (магнитный момент в  $5\mu_B$ ) в выражении (6,10) гл. VI для амплитуды рассеяния  $p$ . Ион Ni<sup>2+</sup> в NiO обладает и спиновым и орбитальным моментом, но теоретически рассчитанные интенсивности хорошо согласуются с экспериментальными в случае, если предположить, что орбитальный момент полностью подавляется кристаллическим полем; это соответствует ранее сделанным предположениям Ван-Флека<sup>119</sup> и Шлаппа и Пенни<sup>103</sup>: эффективное значение  $S$  в выражении (6,10) гл. VI, следовательно, равно 1. С другой стороны, в CoO и FeO имеет место только частичное подавление орбитального момента. Для CoO эффективное значение  $S$  равно 1,9, соответствуя  $3,8\mu_B$ , по сравнению только со спиновым моментом  $3\mu_B$ .

Необходимо рассмотреть еще одно обстоятельство, затрудняющее количественную интерпретацию интенсивностей максимумов: неполноту наших знаний угловой зависимости форм-факторов. Росс использовал формфакторы, рассчитанные с помощью радиальных функций Хартри—Фока; эти расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментом для

целого ряда веществ. Знание точной угловой зависимости фактора в случае FeO наиболее необходимо, так как в отсутствие основного магнитного максимума (111) интерпретация производится по слабым рефлексам.

**MnS.** Это соединение существует не только в кубической форме со структурой каменной соли, как MnO, но и имеются также две другие модификации, со структурой цинковой обманки и вурцита. В каждой из этих трех модификаций ионы  $Mn^{2+}$  образуют плотную упаковку с координационным числом 12, но в отношении ионов  $S^{2-}$  эти модификации различаются: в структуре типа NaCl каждый ион  $Mn^{2+}$  имеет 6 соседних

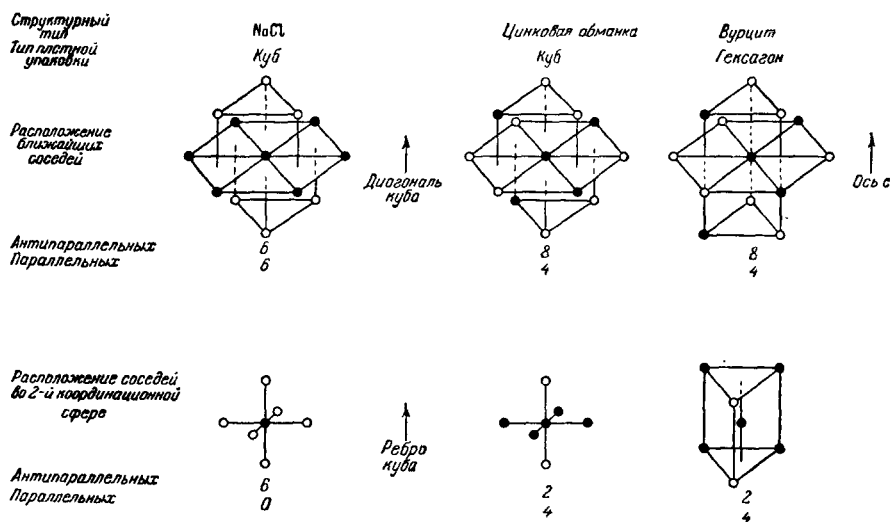


Рис. 30(146). Атомы металла в 1-й и 2-й координационных сферах в различных модификациях MnS (по <sup>32</sup>).

ионов  $S^{2-}$ , а в структурах типа вурцита и цинковой обманки — по 4. Все три формы были исследованы Корлиссом, Эллиоттом и Хастингсом <sup>32</sup> с целью выяснения влияния немагнитного иона серы и связи металл — сера на характер магнитного упорядочения. В модификации со структурой каменной соли было найдено магнитное упорядочение, аналогичное тому, которое нашел Росс в MnO, уже описанное выше, с магнитными моментами, лежащими в плоскостях (111) и ориентированными неизвестным образом. Как мы уже указывали, эта магнитная структура благоприятствует косвенному обмену между ионами марганца через промежуточный анион, так как этот анион лежит на прямой посередине между двумя катионами. С другой стороны, в модификации со структурой типа цинковой обманки атом кислорода соединяет два атома марганца (которые в свою очередь являются ближайшими соседями по отношению друг к другу) под тетраэдрическим углом. В обоих типах структур, NaCl и цинковой обманки, атомы Mn образуют кубическую плотную упаковку. Вурцитная структура характеризуется гексагональной плотной упаковкой атомов металла, но тетраэдрические связи Mn — S — Mn в ней того же типа, что и в структуре цинковой обманки. В подтверждение влиянию косвенного обмена была найдена аналогия в магнитном упорядочении ближайших и следующих за ближайшими соседей в обеих структурах вурцита и цинковой обманки. На рис. 30 показаны различные типы плотных упаковок атомов Mn во всех трех модификациях MnS и схемы спиновых конфигураций в первой и второй координационных сферах.

В начальной стадии этого исследования использовался формфактор иона  $Mn^{2+}$ , позаимствованный из более ранних работ по соединениям группы железа. После того как были получены схемы магнитных структур, стало возможным использовать интенсивности нейтронограмм всех трех модификаций для уточнения угловой зависимости формфактора.

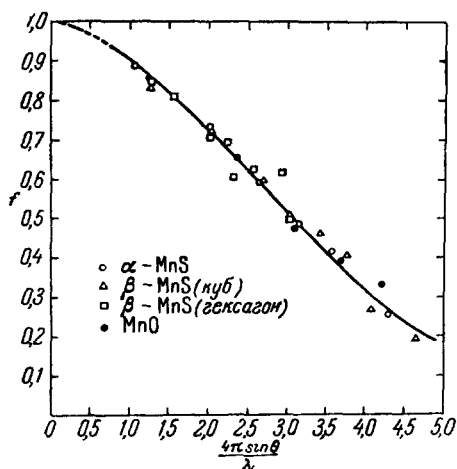


Рис. 31(147). Магнитный формфактор иона  $Mn^{2+}$ , полученный из измерений с различными соединениями марганца.

динации, был распространен Хастингсом, Эллиоттом и Корлиссом<sup>60</sup> на гомологический ряд  $MnS_2$ ,  $MnSe_2$  и  $MnTe_2$ . Структура этих соединений образуется из комбинаций ионов  $Mn^{2+}$  и групп  $(X_2)^{2+}$ , причем во всех трех соединениях гранецентрированная решетка ионов  $Mn^{2+}$  одинакова и аналогична таковой в  $MnO$ . Центр тяжести групп  $X_2$  находится посередине ребра куба между ионами марганца, а их оси направлены параллельно различным пространственным диагоналям, как это осуществляется в структуре пирита. В результате связь между ионами  $Mn^{2+}$  через анион,  $Mn-X-Mn$ , имеет тетраэдрический характер, такой, какой наблюдается между ближайшими соседями в  $\beta-MnS$ . С другой стороны, существование гранецентрированной решетки, образованной ионами марганца, могло привести к взаимодействию во второй координационной сфере, подобно существующей в  $MnO$  и  $\alpha-MnS$ . Фактически осуществляется первая возможность, что указывает на важную роль косвенного обмена через анион с тетраэдрическим углом при нем.

Определенная нейтронографически магнитная структура всех трех соединений оказалась различной, как показано на рис. 32, однако характер расположения ближайших соседей сохраняется в каждом случае. Во всех трех соединениях каждый ион  $Mn^{2+}$  имеет 8 ближайших соседей с антипараллельными спинами и 4 с параллельными. Кроме того, взаимное

нашли, что в этом соединении осуществляется антиферромагнитное упорядочение типа  $MnO$ .

$MnSe$ . Шэлл, Страусер и Уоллан<sup>108</sup> обнаружили, что в этом соединении осуществляется антиферромагнитное упорядочение типа  $MnO$ .

$MnS_2$ ,  $MnSe_2$  и  $MnTe_2$ . Механизм косвенного взаимодействия, который обсуждался нами при описании трех модификаций  $MnS$ , а также влияние на этот обмен кристаллической структуры и атомной коор-

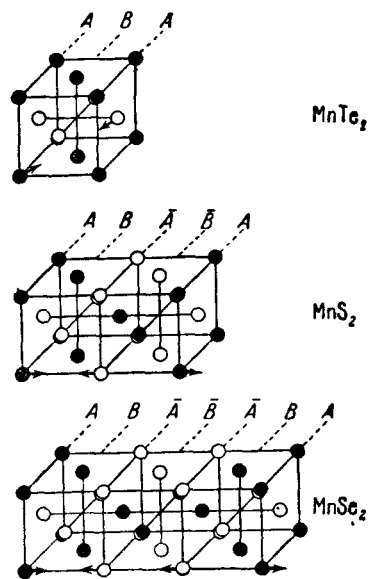


Рис. 32 (148). Магнитная структура  $MnTe_2$ ,  $MnS_2$  и  $MnSe_2$ ; показано различное чередование слоев типа А и В.

Атомы, показанные черными и белыми кружками, имеют противоположно направленные спины (по <sup>60</sup>).

расположение ионов во второй координационной сфере различно во всех случаях; это взаимодействие имеет преимущественно ферромагнитный характер, который усиливается при переходе от  $\text{MnS}_2$  к  $\text{MnSe}_2$  и далее к  $\text{MnTe}_2$ . В структуре первого имеется 4 параллельных и 2 антипараллельных спина, а у последнего все шесть соседей во второй координационной сфере имеют спины, параллельные центральному. В промежуточном случае  $\text{MnSe}_2$  имеется два типа ионов  $\text{Mn}^{2+}$ :  $2/3$  из них имеют 5 параллельных и один антипараллельный спин, а оставшаяся  $1/3$ —4 параллельных и 2 антипараллельных. Сравнивая между собой эти три структуры (рис. 32), можно видеть, что характер расположения спинов в первой паре плоскостей (которые обозначены  $A$  и  $B$ ) и чередование последних сохраняется одинаковыми во всех трех случаях. В  $\text{MnTe}_2$  имеется простое чередование слоев ...  $ABAB$  ..., и магнитная элементарная ячейка имеет одинаковые размеры с химической; магнитная структура представляется горизонтальными ферромагнитными слоями. В  $\text{MnS}_2$ , однако, все спины в соседней элементарной ячейке ориентированы антипараллельно соответствующим спинам в первой ячейке, так что осуществляется последовательность ...  $AB\bar{A}B\bar{A}B$  ... и магнитная ячейка по объему вдвое больше химической. В  $\text{MnSe}_2$  последовательность слоев соответствует ...  $AB\bar{A}B\bar{A}B\bar{A}B$  ..., что приводит к магнитной ячейке втрое больше химической.

В  $\text{MnS}_2$  и  $\text{MnSe}_2$  магнитные моменты направлены вдоль тетрагональной оси, но в  $\text{MnTe}_2$  моменты лежат в ферромагнитных плоскостях; их направление не может быть определено из порошковых данных.

## 2 (12.2). Галогениды переходных элементов $\text{MX}_2$ и близкие к ним соединения

$\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  и  $\text{NiF}_2$ . Магнитная структура этих изоморфных соединений фтора, приобретающая антиферромагнитный характер при низких температурах, была определена в исследованиях Эриксона <sup>42</sup>. Для каждого соединения найдено, что магнитные моменты атомов металла, расположенных в центрах тетрагональных элементарных ячеек, одна из которых изображена на рис. 33, антипараллельны моментам атомов, находящихся в углах элементарных ячеек. Для  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  и  $\text{CoF}_2$  показано, что направление ориентации моментов параллельно оси  $c$ . Такой ориентацией моментов объясняется отсутствие отражения (001), так как для него  $q^2=0$ . Для  $\text{NiF}_2$  интенсивность отражения (001) конечна; считается, что в нем моменты наклонены по отношению к оси  $c$  на угол порядка  $10^\circ$ . Это последнее заключение еще раз иллюстрирует ограниченность сведений, которые мы можем получить из порошковых данных, так как в этом случае наличия особой оси, следуя Ширане <sup>105a</sup>, возможно определить исключительно наклон спинов к этой оси.

Данные об интенсивности дифракционных максимумов, полученные Эриксоном для различных температур, показывают справедливость модели антиферромагнетизма Ван-Флека. В соответствии с этой моделью изменение макроскопического магнитного момента с температурой описывается

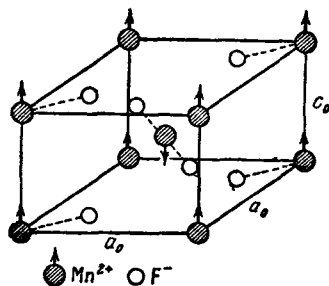


Рис. 33(149). Магнитная элементарная ячейка  $\text{MnF}_2$ .

Показано антиферромагнитное расположение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (по <sup>42</sup>).

функцией Бриллюэна  $B_S(y)$ , определяемой соотношением

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left[ \left( \frac{2S+1}{2S} \right) y \right] - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left[ \left( \frac{1}{2S} \right) y \right], \quad (1')$$

где  $S$  — эффективное квантовое число, а  $y$  определяется абсолютной температурой  $T$  и температурой Нееля  $T_N$  по формуле

$$y = 3B_S(y) \frac{S}{S+1} \frac{T_N}{T}. \quad (2')$$

Эти два выражения определяют изменение  $B_S$  с изменением температуры  $T$ . Интенсивность меняется в зависимости от температуры как квадрат этой функции; из рис. 34 видно, что экспериментальные данные для  $\text{MnF}_2$

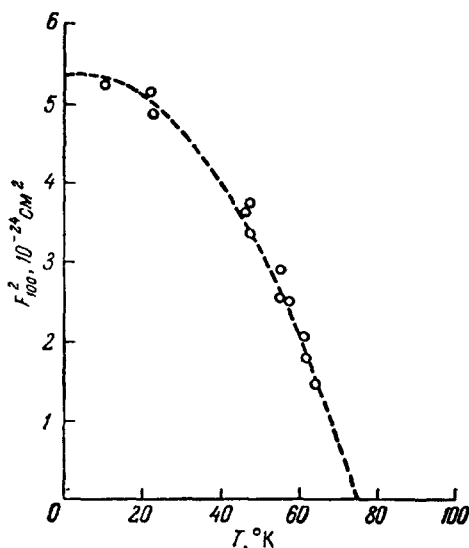


Рис. 34(150). Температурная зависимость интенсивности антиферромагнитного максимума  $\text{MnF}_2$  и кривая квадрата функции Бриллюэна для точки Нееля  $75^\circ \text{K}$  и спина  $5/2$  (по <sup>42</sup>).

согласуются с функцией  $B_{5/2}^2(T)$  (если принять температуру Нееля равной  $75^\circ \text{K}$ , что согласуется с величиной  $72^\circ \text{K}$ , найденной из измерений восприимчивости).

При понижении температуры ниже  $T_N$  обычное парамагнитное диффузное рассеяние исчезает. Тем не менее, как было показано Халперном и Джонсоном <sup>53</sup> и подтверждено Тэмором <sup>115</sup>, вследствие соударений, изменяющих ориентацию магнитных спинов, может иметь место неупругое диффузное магнитное рассеяние. Согласно Тэмору, в предельном случае температур много ниже  $T_N$  эффективное сечение, обусловленное остаточным диффузным магнитным рассеянием, должно равняться  $1/(S+1)$ -й доле парамагнитного сечения рассеяния. Этот вывод был подтвержден Эриксоном для  $\text{MnF}_2$  при  $23^\circ \text{K}$ , для которого эффективное сечение рассеяния в прямом направлении оказалось равным  $0,48 \text{ барн}$  на единицу телесного угла,

что составляет  $1/(5/2+1)$  долю дифференциального сечения парамагнитного рассеяния в  $1,69 \text{ барн}$  для ионов марганца  $\text{Mn}^{2+}$ .

Найденные значения температур Нееля составляют:  $\text{MnF}_2 - 75^\circ \text{K}$ ,  $\text{FeF}_2 - 90^\circ \text{K}$ ,  $\text{CoF}_2 - 50^\circ \text{K}$  и  $\text{NiF}_2 - 83^\circ \text{K}$ . На рис. 35 представлен типичный пример наблюдаемого изменения максимума магнитного рассеяния при понижении температуры ниже точки Нееля, когда происходит последовательное совершенствование магнитного упорядочения.

Моноклинный  $\text{SrF}_2$  будет описан ниже.

**$\text{MnO}_2$ .** Двухокись марганца обладает той же кристаллической структурой типа рутила, что и описанные дифлюориды, но Эриксон <sup>84</sup> на основании нейтронографических исследований порошкообразных образцов предположил, что ее магнитная структура более сложна. В частности, магнитная элементарная ячейка больше химической. Измерения магнитной восприимчивости порошкообразных и монокристаллических образцов (Бизе <sup>17</sup>) привели к заключению, что выше температуры Нееля  $84^\circ \text{K}$  спины атомов марганца, находящиеся в вершинах элементарной ячейки и в центре ее, образуют две взаимно не связанные антиферромагнитные



подрешетки. Это было подтверждено исследованиями Эриксона, но строгих однозначных выводов сделать было нельзя. Впоследствии Эриксон провел еще серию измерений на монокристалле \*) и нашел, что отражения могут быть проиндексированы, если принять, что период с магнитной ячейки в семь раз больше химической. Йошимори <sup>138</sup> показал, что эти данные могут быть интерпретированы в рамках спиральной магнитной модели, как это было отмечено в гл. VI и при описании  $\text{MnAu}_2$ . Тогда шаг спирали в случае  $\text{MnO}_2$  составляет  $(7/2)c$ . В своей статье Йошимори рассмотрел вопрос об общих условиях, необходимых для существования спиральных конфигураций в структуре типа рутила с точки зрения относительной «силы» обменного взаимодействия между различными катионами

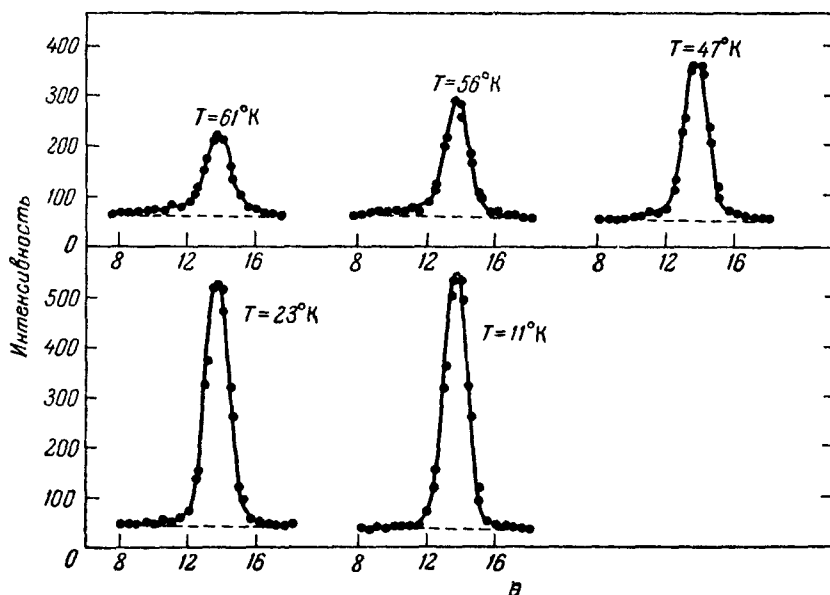


Рис. 35(151). Магнитный максимум (100) порошковой нейтронограммы  $\text{MnF}_2$ , полученный при различных температурах (по <sup>42</sup>).

кристалла. Было найдено, что шаг спирали зависит от отношения «сил» взаимодействия  $J_2$  между соседними катионами вдоль оси  $c$  к взаимодействию  $J_1$  между катионами, находящимися в вершинах и центрах ячеек.

Безводные галогениды;  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и др. Исследование безводных галогенидов, выполненное Уолланом и его сотрудниками в Окридже, представляет собой прекрасный пример мощи нейтронографического анализа в отношении определения магнитной структуры и магнитного поведения веществ. В этих исследованиях использовался полный арсенал средств — монокристаллические образцы, низкая температура, магнитное поле. На рис. 36 представлен гелиевый криостат, который вместе с магнитом монтируется на соответствующем спектрометре для проведения исследований магнитной структуры.

Уже более 40 лет известно, что диагалогениды, в особенности  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$ , обладают необычными магнитными свойствами, характерными как для ферромагнетиков, так и для антиферромагнетиков; такому явлению было присвоено специальное название «метамagnetизм». Кристаллы этих соединений имеют гексагональную слоистую структуру, в которой

\*) Не опубликовано.

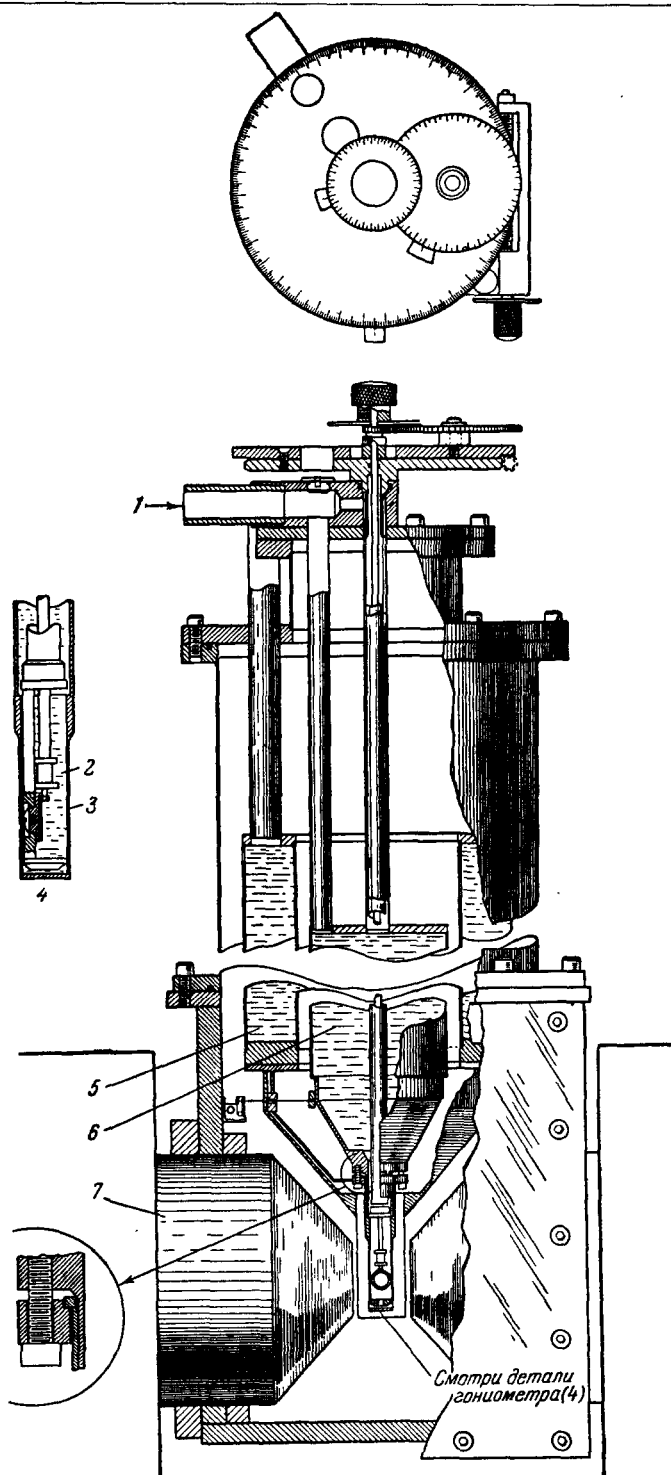


Рис. 36(152). Низкотемпературный криостат для исследований при температурах жидкого гелия в магнитном поле (по <sup>135</sup>).  
 1 — К насосу; 2 — жидкий He; 3 — алюминий; 4 — детали гониометра; 5 — жидкий N<sub>2</sub>; 6 — жидкий He; 7 — магнит.

атомы металла находятся в плоскостях, разделенных двумя слоями ионов галогена. Говоря точно, имеется два типа структур. Дибромиды, а также  $MnJ_2$ , кристаллизуются в гексагональной системе и относятся к типу  $CdJ_2$ , тогда как дихлориды обладают ромбоэдрической структурой типа  $CdBr_2$ , однако обе эти структуры различаются только чередованием  $MX_2$ -слоев. В качестве примера, на основе которого мы будем описывать магнитную структуру, на рис. 37 приведена структура  $FeCl_2$ , которая имеет второй тип расположения слоев: на рисунке лучше видно чередование слоев, чем ромбоэдрический характер структуры.

Магнитная структура была описана полностью в статьях Уоллана, Кёлера и Уилкинсона<sup>135</sup>, Кёлера и др.<sup>69</sup>, Уилкинсона, Кайбла, Уоллана и Кёлера<sup>127</sup>; описание базировалось на большой серии исследований как порошковых, так и (при возможности получения) монокристаллических образцов, причем решение вопроса всегда требовало проведения измерений в магнитном поле.  $FeCl_2$  исследовался также в некоторых деталях сотрудниками центра в Саклэ (Эриксон и др.<sup>43</sup>).

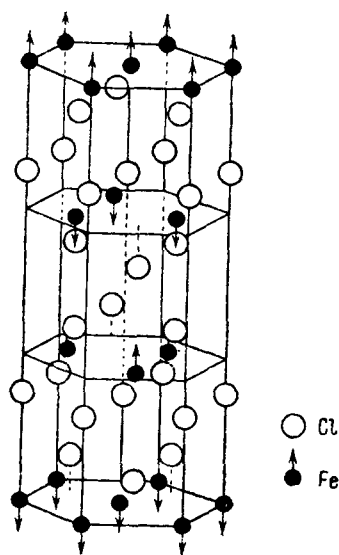


Рис. 37(153). Магнитная структура  $FeCl_2$  (по<sup>43</sup>).

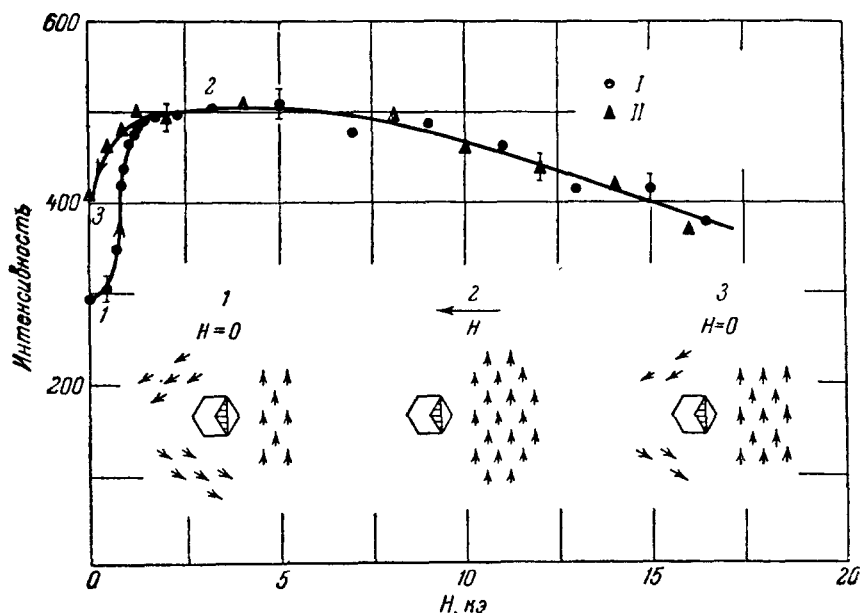


Рис. 38(154). Зависимость интенсивности антиферромагнитного рефлекса (1123)  $CoCl_2$  от поля, приложенного параллельно вектору рассеяния.

При  $H = 0$  в точке 1 примерно одинаковое число моментов направлено вдоль трех эквивалентных направлений [2130]. При приложении поля моменты ориентируются перпендикулярно к полю, что выражается в росте интенсивности отражения (1123) — точка 2. В очень сильных полях они поворачиваются по полю, что снижает интенсивность отражения. При снятии поля преимущественная ориентация сохраняется (3). I — Повышение и II — понижение  $H$  (по<sup>127</sup>).

Основная магнитная структура соединений железа и кобальта является простой. Атомы металла образуют ферромагнитные слои, соседние

слои по отношению друг к другу антиферромагнитны (рис. 37); результирующая структура является антиферромагнитной с температурой Нееля от 25 до 1,8° К для различных соединений. В соединениях железа магнитные моменты перпендикулярны к слоям, т. е. параллельны гексагональной оси; в соединениях кобальта, наоборот, моменты лежат в слоях и из измерений на монокристаллах получено, что они направлены вдоль направления  $[2\bar{1}30]$ . Было также обнаружено, что интенсивность эквивалентных отражений ( $hki\bar{l}$ ) является различной; это указывает на то, что объем кристалла делится доменами с кристаллографически эквивалентными осями на неравные части. Более того, при приложении магнитного

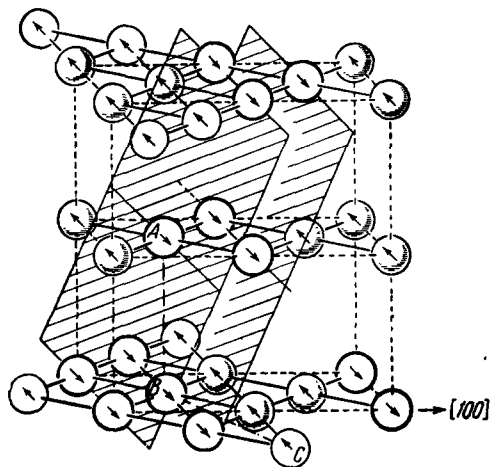


Рис. 39(155). Магнитная структура  $\text{MnBr}_2$ . Пунктиром представлена половина ромбической магнитной элементарной ячейки, содержащей четыре слоя атомов марганца. Структура состоит из ферромагнитных плоскостей одинаковых спинов, параллельных  $(011)$  и чередующихся в последовательности  $++--$ . Пара плоскостей выделена более жирными кружками. Моменты параллельны короткой оси ячейки (по 13°).

поля одно из направлений намагничивания выделяется и соответствующий домен растет в объеме за счет других. На рис. 38 этот процесс представлен схематически вместе с зависимостью интенсивности рефлекса  $(11\bar{2}3)$  от поля, когда оно направлено вдоль вектора рассеяния. Ориентация моментов, перпендикулярная к направлению поля, является наиболее выгодной, и когда поле достигает 1200 э, весь кристалл становится монодоменным; в большей части своего объема он остается таковым при удалении поля. Если прикладывается поле большей напряженности, сравнительно слабая антиферромагнитная связь между слоями нарушается и все магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  поворачиваются полем, приводя к образованию ферромагнитного макромомента. В противоположность этому в  $\text{FeCl}_2$  моменты направлены вдоль гексагональной оси и поэтому эффект поглощения одних доменов другими в слабых полях не имеет места, но когда к этому веществу прикладывается поле средней напряженности параллельно оси  $c$ , происходит аналогичное разрушение антиферромагнитного взаимодействия между слоями и  $\text{FeCl}_2$  проявляет ферромагнитные свойства. Предполагается, что это разрушение связано с переворотом моментов, которые первоначально были антипараллельны полю, но не с поворотом всех моментов к направлению, перпендикулярному к полю.

Магнитная структура галогенидов марганца является более сложной и могла быть установлена только длительными исследованиями монокристаллических образцов в магнитных полях. На рис. 39 представлен окончательный вариант структуры: она может рассматриваться состоящей из ферромагнитных слоев, параллельных плоскости  $(011)$  и следующих в последовательности  $++--$ . Здесь опять при охлаждении кристалла ниже температуры Нееля в отсутствии внешнего поля кристалл разбивается на домены, потому что направление, характеризующее определенный домен, может ориентироваться с равным основанием вдоль трех кристаллографических направлений. При приложении внешнего магнитного поля один тип доменов растет за счет двух других; получаемый в сильных полях

поля одно из направлений намагничивания выделяется и соответствующий домен растет в объеме за счет других. На рис. 38 этот процесс представлен схематически вместе с зависимостью интенсивности рефлекса  $(11\bar{2}3)$  от поля, когда оно направлено вдоль вектора рассеяния. Ориентация моментов, перпендикулярная к направлению поля, является наиболее выгодной, и когда поле достигает 1200 э, весь кристалл становится монодоменным; в большей части своего объема он остается таковым при удалении поля. Если прикладывается поле большей напряженности, сравнительно слабая антиферромагнитная связь между слоями нарушается и все магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  поворачиваются полем, приводя к образованию ферромагнитного макромомента.

монокристалл стремится сохраниться при последующем снятии поля.

Для всех этих галогенидов было найдено, что абсолютная интенсивность максимумов приводит к значениям магнитных моментов, которые очень близки только к спиновым величинам двухвалентных ионов металла. Отсюда следует, что орбитальный момент у  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  должен быть полностью подавлен.

### 3 (12.3). Структуры гематита и ильменита

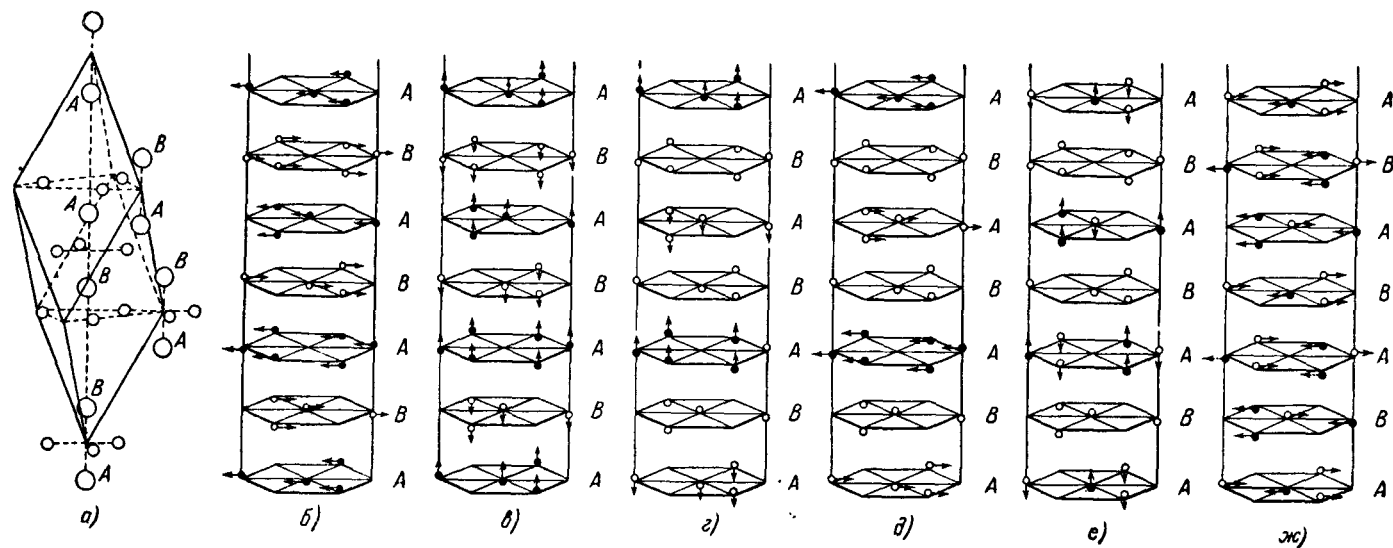
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) — одно из первых соединений, изученных нейтронографически; порошкообразные образцы его исследовались Шэллом, Страуссером и Уолланом<sup>108</sup> в интервале температур от 80 до 1000° К. Все максимумы нейтронограмм были проиндцированы в предположении обычной ромбоэдрической химической элементарной ячейки. Однако на нейтронограммах присутствовало несколько интенсивных максимумов (111) и (100), отсутствовавших на рентгенограммах из-за взаимного погашения вклада в структурную амплитуду двух групп атомов железа и кислорода в элементарной ячейке. Для нейтронов эти максимумы должны иметь ненулевую интенсивность в случае антипараллельной ориентации спинов ионов железа этих двух групп. Различная ориентация спинов связывалась с магнитными свойствами гематита. При комнатной температуре очень чистые образцы этого соединения слабо ферромагнитны, и этот ферромагнетизм пропадает при 675° С — температуре, очень близкой к точке Кюри магнетита; это позволило Неелю<sup>88a</sup> предположить, что сам гематит антиферромагнитен, а слабый ферромагнетизм обусловлен небольшими примесями магнетита.

Таблица III (XXIV)  
Выбор магнитной структуры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Магнитное отражение	Рассчитанные интенсивности						Экспериментальная интенсивность	
	последовательность спинов — — + +			последовательность спинов + — — +				
	Ориентация			Ориентация				
	I	II	III	I	II	III	300° К	80° К
(111)	1,25	0	4,3	0,23	0	0,81	4,9	<0,05
(100)	1,40	1,59	0,96	2,32	2,64	1,59	0,91	1,37

Рассматриваются две последовательности спинов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  *AABB* вдоль ромбоэдрической оси, причем каждая последовательность учитывает три ориентации моментов: I—параллельно осям ячейки, II—параллельно ромбоэдрической оси, III—в плоскостях (111) в направлении к одному из трех ближайших соседей.

Схема (а) с левой стороны рис. 40 представляет атомы железа в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , находящиеся на пространственной диагонали ромбоэдрической элементарной ячейки; показаны также некоторые атомы железа соседних ячеек. При чередовании атомов *AABB* можно представить себе три возможные модели антиферромагнетизма: а) — — + +, б) + — — +, в) + — + —. Для модели (в) при любых ориентациях спинов



А ○ В ○ ○ Кислород

Рис. 40(156). Магнитная структура различных соединений со структурой типа гематита и ильменита.

На схеме а) представлена структура гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , состоящая из гексагональных слоев типа А и В, показанных на б). При комнатной температуре магнитные моменты лежат в плоскостях, как на б), но ниже  $-20^\circ\text{C}$  спины поворачиваются перпендикулярно к слоям, как на в). В ильмените  $\text{FeTiO}_3$  только слои А содержат магнитные атомы, моменты которых перпендикулярны к слоям, как на в); на схеме представлена только половина магнитной ячейки. В  $\text{NiTiO}_3$  (г) расположение атомов такое же, но моменты лежат в слоях.  $\text{MnTiO}_3$  имеет магнитную структуру, ячейка которой по размерам совпадает с химической, и гексагональные слои содержат спины обоих знаков е). На ж) представлена структура  $\text{Sg}_2\text{O}_3$ , изоморфная гематиту. Все слои А и В содержат магнитные моменты, и каждый слой состоит из спинов обоих знаков.

максимумы (111) и (100) должны иметь нулевую интенсивность, и, следовательно, нужно рассмотреть только модели (а) и (е). Выбор между ними может быть сделан сопоставлением рассчитанных интенсивностей с экспериментальными, причем необходимо учитывать влияние возможных ориентаций спинов по отношению к ромбоэдрической оси на значение интенсивности. В табл. III измеренные при 80 и 300° К интенсивности максимумов сравнены с рассчитанными теоретически для различных ориентаций спинов — вдоль осей ячейки, вдоль пространственной диагонали и перпендикулярно к ней. Данные при комнатной температуре соответствуют модели (а) с магнитными моментами, перпендикулярными к пространственной диагонали. При низких температурах, ниже —20° С, моменты поворачиваются и становятся параллельными пространственной диагонали ячейки, но сохраняется последовательность — — + +.

Результирующие структуры гематита представлены на рис. 40, б и в, на котором показано в гексагональной установке чередование ферромагнитных слоев атомов железа с антиферромагнитным взаимодействием между ними. Каждая пара таких слоев перемежается слоями атомов кислорода (не показанных на рисунке); структура в целом представляет собой лишь слабое отклонение от плотной гексагональной упаковки. Таким образом, интерпретация нейтронографических данных приводит к заключению, что при комнатной температуре магнитные моменты лежат в ферромагнитных слоях, но становятся перпендикулярными к ним ниже — 20° С.

Гематит представляет собой частный случай общего ильменитного семейства структур, названных так по минералу  $\text{FeTiO}_3$ . Если не учитывать небольших смещений из идеальных положений, положение атомов в ильменитной структуре такое же, как в гематите. Сам  $\text{FeTiO}_3$  был исследован Ширане, Пикартом, Нейтансом и Ишикавой<sup>106</sup>; им удалось показать (благодаря большой разнице между амплитудами ядерного рассеяния железа и титана), что имеется почти полное упорядочение в расположении атомов Fe и Ti по положениям атомов металла А и В. В результате перемежающиеся слои атомов металла в  $\text{FeTiO}_3$  заняты атомами железа и титана.  $\text{FeTiO}_3$  является антиферромагнетиком; из нейтронографического исследования порошкообразных образцов было показано, что ниже точки Нееля магнитная элементарная ячейка по сравнению с химической удвоена по объему в результате удвоения периода идентичности вдоль ромбоэдрической оси [111]. Эта структура для наглядности представлена на рис. 40 в гексагональной установке. Полученная магнитная структура ильменита представлена на этом рисунке (з) с магнитными моментами, направленными перпендикулярно к ферромагнитным слоям (на рисунке представлена только половина элементарной ячейки). Абсолютные интенсивности и угловая зависимость формфактора показывают, что имеется небольшой вклад орбиты в магнитный момент иона  $\text{Fe}^{2+}$ .

Два других соединения с ильменитной структурой,  $\text{NiTiO}_3$  и  $\text{MnTiO}_3$ , исследовались Ширане, Пикартом и Ишикавой<sup>105</sup>. Первое соединение, магнитная структура которого представлена на рис. 40, д, аналогичен ильмениту, за исключением того, что магнитные моменты лежат в ферромагнитных плоскостях; это приводит к возникновению отражения (111).  $\text{MnTiO}_3$  имеет другую структуру, представленную на рис. 40, е; магнитная ячейка имеет те же размеры, что и химическая; слои атомов марганца содержат спины обоих знаков, причем их направление параллельно ромбоэдрической оси.

Ширане и др.<sup>105</sup> изучили некоторые твердые растворы ильменита и гематита и связали наблюдаемый ферромагнетизм образцов с упорядочением ионов железа и титана в структуре.

Последняя схема (ж) на рис. 40 представляет собой структуру  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , изоморфного гематиту. Также как и в  $\text{MnTiO}_3$ , слои атомов металла содержат спины обоих знаков. В соответствии с тем, что говорилось о гематите, можно отметить, что расположение моментов в структуре  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  отвечает модели (е), которая была отвергнута для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Как видно из рис. 40, ж, чередование спинов  $AABB$  вдоль ромбоэдрической оси соответствует  $+-+-$ . Из нейтронографических исследований Брокхауз<sup>19,а</sup> получил, что спины перпендикулярны к ромбоэдрической оси и что магнитный момент иона  $\text{Cr}^{3+}$  обусловлен только спином его электронов.

#### 4 (12.4). Структуры типа перовскита и трифлюориты

Идеальная структура типа перовскита содержит формульную единицу  $\text{ABO}_3$  в элементарной ячейке, как это показано на рис. 41, а. Атомы  $B$  обычно малого размера помещаются в вершинах ячейки; они разделяются между собой атомами кислорода, находящимися посередине ребер куба. Атом большого размера  $A$  помещается в центре элементарной ячейки. Следовательно, каждый атом  $B$  окружен октаэдрически шестью атомами этого же типа  $B$ , причем посередине каждой связи помещается атом кислорода. Таким образом, соединение, в котором атом  $B$  (но не  $A$ ) является магнитно-активным, представляет собой интересный объект для изучения косвенного обмена между магнитными ионами через промежуточный атом кислорода.

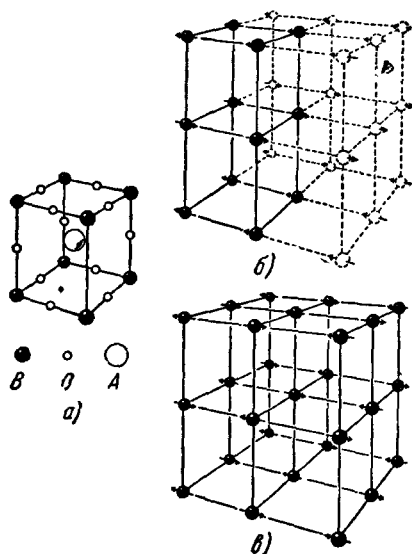


Рис. 41(157). На схеме а) представлена идеальная перовскитная структура  $\text{ABO}_3$ ; б) — структура  $\text{LaMnO}_3$  (показаны одни атомы Mn); в) магнитная структура  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{LaCrO}_3$  (показано положение только атомов Fe и Cr) (по<sup>70</sup>).

Под идеальной перовскитной ячейкой понимается обычно кубическая ячейка, но фактически структура обычно искажена с понижением симметрии до ромбоэдрической, моноклинной и др.

$\text{LaBO}_3$ . Много таких соединений было изучено Уолланом и его коллегами в Окридж. Наиболее простыми являются соединения лантана  $\text{LaBO}_3$ , где  $B$  — один из  $3d$  переходных элементов: Cr, Mn, Fe, Co и Ni; они были исследованы Кёлером и Уолланом<sup>70</sup>. Было найдено два наиболее простых типа антиферромагнитных структур, представленных на рис. 41, б и в. В структуре (б), которая была найдена у  $\text{LaMnO}_3$ , спины

атомов лежат в ферромагнитных плоскостях, причем они ориентированы антипараллельно в соседних плоскостях; такая структура приводит к удвоению лишь одного периода химической ячейки. Ближайшими соседями каждого атома  $B$  являются четыре атома  $B$  с параллельными спинами и два — с антипараллельными. Моменты лежат в ферромагнитных плоскостях и из порошковых данных невозможно определить их ориентацию. Другая структура была найдена у  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{LaCrO}_3$ ; она представлена схематически на рис. 41, в. Аналогичные слои теперь содержат спины обоих знаков попеременно, и все три периода магнитной ячейки удвоены по



отношению к химической. Каждый ион  $B$  имеет шесть ближайших магнитных соседей со спинами, антипараллельными центральному. Структура может рассматриваться состоящей из двух вставленных друг в друга гранецентрированных решеток, спины атомов в которых ориентированы противоположно. Снова оказалось невозможным определить ориентацию спинов в слоях. Определить полностью направления моментов оказалось возможным для некоторых соединений со значительным искажением ячеек от кубической симметрии, таких как  $\text{ErFeO}_3$  и  $\text{HoFeO}_3$ . Это можно было сделать из порошковых данных на установке с высоким угловым разрешением.

Абсолютные значения интенсивностей магнитных максимумов для  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  привели к значениям амплитуды магнитного рассеяния, соответствующим рассчитанным для  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

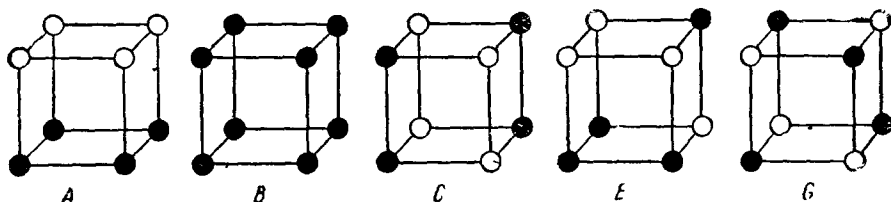


Рис. 42(158). Октанты различных магнитных элементарных ячеек, найденных в твердых растворах  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ .

Черные и белые кружки соответствуют спинам противоположных направлений.

в отсутствие вклада орбиты. Температуры Нееля для этих трех соединений составляют соответственно 320, 100 и 750° К.

Соединения  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{LaNiO}_3$  были также исследованы до температуры 4,2° К, но дифракционные исследования не обнаружили никакой упорядоченности магнитных моментов атомов кобальта и никеля. Парамагнитное рассеяние действительно наблюдалось, но оно оказалось менее интенсивным, чем можно было ожидать. Более того, оно убывало с углом менее быстро, чем это принято для только спинового вклада; поэтому полагается, что в этом случае имеется значительный вклад орбиты в магнитные моменты ионов.

$\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$  и твердые растворы  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ . Детальное исследование свойств ряда твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$  со структурой типа перовскита было проделано Уолланом и Кёлером<sup>134</sup>; нейтронографическое исследование сопровождалось рентгенографическим исследованием искажений кристаллической решетки по отношению к идеальной кубической, а также магнитными измерениями. В  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ , одном из образцов этой системы, марганец присутствует полностью в состоянии  $\text{Mn}^{3+}$ ; по мере замещения  $\text{La}$  на  $\text{Ca}$  происходит одновременное замещение  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$  вплоть до образования  $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ , в котором марганец полностью четырехвалентен.

Мы уже отметили выше, что  $\text{LaMnO}_3$  имеет структуру, приведенную на рис. 41, б и обозначенную А на рис. 42, на котором представлен ряд структурных элементов твердых растворов.  $\text{CaMnO}_3$  — противоположный член ряда — имеет структуру типа G, как и  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{LaCrO}_3$ , представленные на рис. 41, в. При промежуточных составах обнаружено существование других ферромагнитных и антиферромагнитных структур, включая смешанные фазы. Для ознакомления с полным отчетом об этом исследовании читатели отсылаются к оригинальной статье. Однако некоторые основные выводы могут быть поняты из рис. 43, на котором показано, как распределены магнитные моменты в ферромагнитных и

антиферромагнитных фазах. При увеличении содержания  $Mn^{4+}$  структура типа *A* постепенно заменяется простой ферромагнитной структурой *B* (приведенной на рис. 42), в которой все моменты параллельны друг другу; эта фаза является единственной при содержании  $Mn^{4+}$  40%. Переход от  $CaMnO_3$  со структурой типа *G* к меньшему содержанию  $Mn^{4+}$  сопровождается образованием структуры типа *C* (при 80%  $Mn^{4+}$ ), магнитная элементарная ячейка которой имеет два периода вдвое больше периодов химической; эта элементарная ячейка представлена на рис. 44, а. В центральной части системы найдена гораздо более сложная антиферромагнитная фаза, структура которой приведена на рис. 44, б. Элементарная ячейка этой

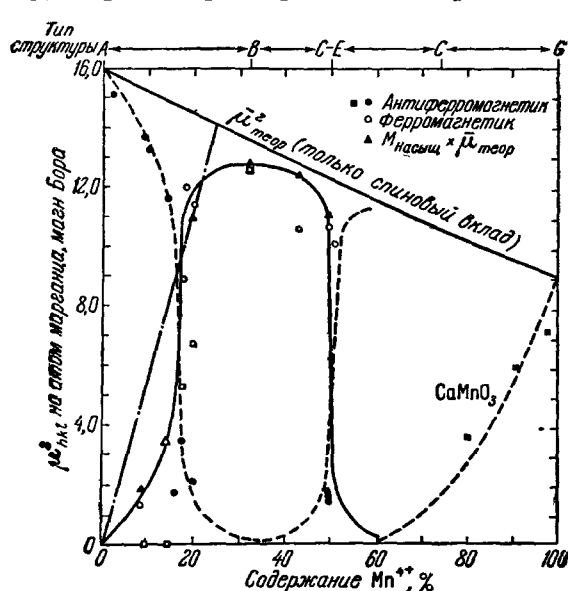


Рис. 43(159). Ферромагнитные и антиферромагнитные моменты в системе  $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$  в зависимости от содержания четырехвалентного марганца.

Сплошная кривая соответствует вкладу в  $\mu^2$  ферромагнитного упорядочения (по нейтроннографическим данным или из магнитных измерений); пунктирная кривая, до 60%  $Mn^{4+}$ , соответствует вкладу антиферромагнетизма. Сумма этих вкладов очень близка к теоретическому значению  $\mu^2$  с учетом только спинового момента. Области существования различных магнитных структур приведены вверху (по номенклатуре рис. 42) (по 134).

ние  $Mn-Mn$  больше примерно  $3,9 \text{ \AA}$ , и антиферромагнитен в противном случае. В соответствии с этими выводами относительно обменного взаимодействия кажется вероятным, что имеет место упорядочение в расположении ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в различных найденных фазах. Как указывалось выше, такое упорядочение найдено в самом деле в антиферромагнитной фазе *C-E*, и оно, по-видимому, существует также в ферромагнитной фазе *B*, но это трудно установить экспериментально.

**Железо-редкоземельные перовскиты.** Исследование магнитной структуры перовскитных соединений было распространено Кёлером, Уолланом и Уилкинсоном<sup>71</sup> на случай, когда атом *A* в  $ABO_3$  является также магнитным ионом. Ими были выбраны соединения с редкими землями  $NdFeO_3$ ,  $ErFeO_3$  и  $HoFeO_3$ .

структуры, периоды которой в двух направлениях вчетверо больше, и в третьем — вдвое больше периодов химической ячейки, образуется из маленьких элементарных кубов типа *C* и *E* (см. рис. 43), расположенных упорядоченно и содержащих упорядоченно расположенные ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Полученные результаты исследования этой сложной магнитной системы находятся в хорошем согласии с теоретическими предсказаниями Гудинафа<sup>52</sup>. Можно сделать некоторые основные выводы относительно косвенного обмена между атомами марганца, разделенными атомом кислорода; как мы говорили, уже это является одним из наиболее важных вопросов в структурах типа перовскита. Было найдено, что  $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ -обмен является антиферромагнитным, в то время как  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ -обмен сильно ферромагнитен. Обмен  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  является ферромагнитным, когда расстоя-

При обычных температурах эти соединения являются антиферромагнитными за счет магнитного упорядочения ионов железа, совсем так же, как и в  $\text{LaFeO}_3$ . Упорядочение сохраняется до высоких температур: точки Нееля составляют соответственно 760, 700 и 620° К. Во всех случаях найдена магнитная структура типа *G*, в которой каждый ион  $\text{Fe}^{3+}$  окружен октаэдрически шестью антипараллельными соседями, как представлено на рис. 42 и более полно на рис. 41, в. В этом приближении величины магнитных моментов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в трех соединениях оценены в 4,57, 4,60 и 4,62  $\mu_B$ , соответственно. Эти значения существенно меньше ожидаемой величины в 5  $\mu_B$ . Кристаллографическая элементарная ячейка ромбически искажена, и в случае  $\text{HoFeO}_3$  и  $\text{ErFeO}_3$  это искажение настолько велико, что приводит к частичному расщеплению некоторых почти эквивалентных линий на порошковых нейтронограммах. В результате оказалось возможным сделать некоторые предположения относительно направления магнитных моментов из нейтронографических порошковых данных. Установлено, что при комнатной температуре магнитные моменты в обоих соединениях ориентированы параллельно оси  $[100]$ , но при понижении температуры до 43° К происходит поворот моментов и они становятся параллельными плоскости  $(1\bar{1}0)$ . При 1,25° К оказалось возможным определить ориентацию моментов более точно: они направлены вдоль  $[001]$  в соединении гольмия и вдоль  $[110]$  в соединении эрбия.

При охлаждении образцов до гелиевых температур происходит упорядочение системы магнитных моментов редкоземельных ионов, которые находятся в центрах перовскитных ячеек. Магнитное упорядочение ионов при понижении температуры можно проследить по нейтронограммам  $\text{ErFeO}_3$  на рис. 45. Три верхние нейтронограммы получены при температурах 955° (выше точки Нееля упорядочения системы ионов железа), 295 и 43° К соответственно. Нижняя — это дифференциальная кривая, полученная вычитанием дифракционных эффектов между 43 и 1,3° К. Мы можем наблюдать не только появление новых интенсивных когерентных магнитных максимумов, но и исчезновение парамагнитного диффузного рассеяния, вызванного ионами эрбия, которое выражается в возникновении отрицательного уровня фона на дифференциальной кривой. Анализ этих кривых показывает, что в основе магнитной структуры обоих соединений лежит модель типа *C* (см. рис. 42), в которой каждый магнитный момент имеет четыре соседних антипараллельных момента в горизонтальной плоскости. В  $\text{ErFeO}_3$  осуществляется, по-видимому, это идеальное расположение: моменты ориентированы вдоль  $[001]$  и имеют значение 5,8  $\mu_B$  при 1,25° К. Полная магнитная структура  $\text{ErFeO}_3$  при этой температуре приведена на рис. 46, а.

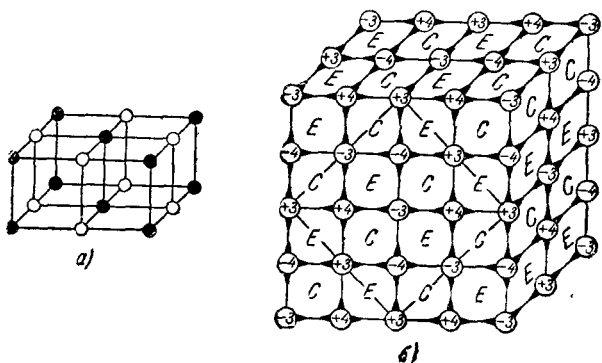


Рис. 44(160). Магнитная структура фаз в системе  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ .

На схеме а) представлена элементарная ячейка фазы типа *C*, у которой два периода удвоены (по сравнению с химической ячейкой); б) представлена сложная фаза типа *E*, существующая при промежуточных концентрациях. Магнитная ячейка строится упорядоченно из октантов *C* и *E*; истинная элементарная ячейка имеет периоды  $\sqrt{2}a$ ,  $\sqrt{2}a$ ,  $\frac{1}{2}2a$ ; это является основанием предполагать упорядоченное расположение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , как показано на рисунке (по 107а).

Нейтронogramмы  $\text{HoFeO}_3$ , однако, могли быть интерпретированы на основе более сложной модели, в частности в отношении направления моментов ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Установлено, что структура не является строго

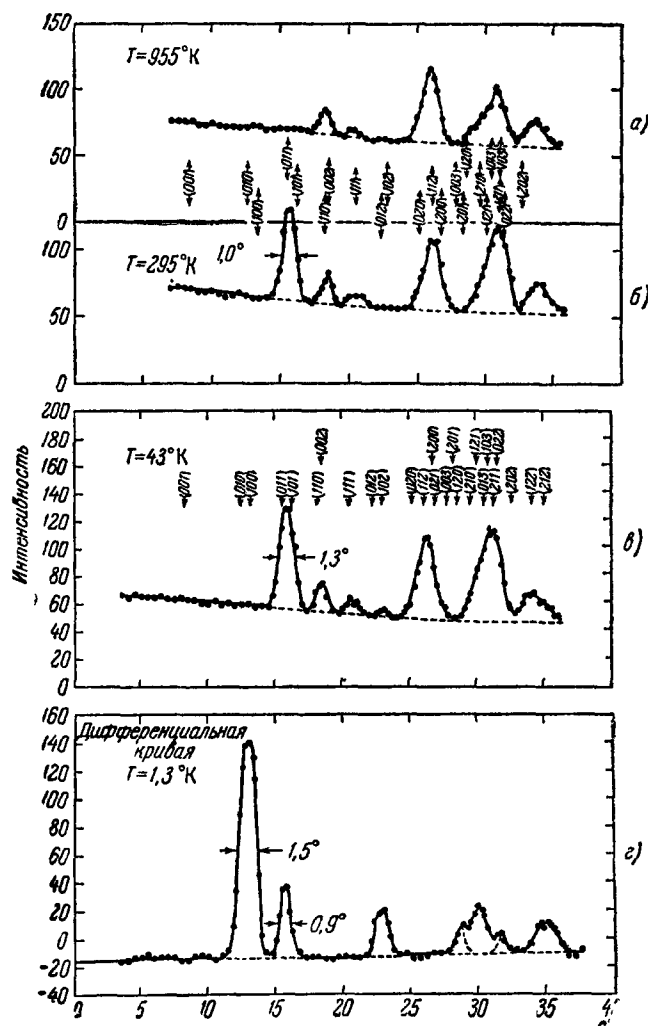


Рис. 45(161). Нейтронogramмы  $\text{ErFeO}_3$  при различных температурах; виден рост степени упорядочения с понижением температуры.

Кривая а) получена при 955° К в парамагнитной области. Дополнительные максимумы нейтронogramмы б), полученной при 295° К, указывают на наличие упорядочения в системе атомов железа; эти максимумы при 43° К (кривая в) несколько изменены в результате переориентации моментов. Кривая г) является дифференциальной кривой и показывает различие в нейтронogramмах при 43 и 1,3° К. При низкой температуре диффузный фон парамагнитного рассеяния ионами эрбия исчезает и появляются дополнительные максимумы из-за их упорядочения (по [71]).

антиферромагнитной: два момента разных знаков ориентированы не строго антипараллельно, а составляют углы 27° и 180°—27° к оси  $y$ . В результате этого соединение ферромагнитно в этом интервале температур; его результирующий момент составляет 3,4  $\mu_B$  и является параллельным оси  $x$ . Точки Нееля в отношении редкоземельных ионов равны соответственно 6,5 и 4,3° К для  $\text{HoFeO}_3$  и  $\text{ErFeO}_3$ . Величины моментов состав-

ляют 7,5 и 5,8  $\mu_B$ ; это много меньше моментов насыщения свободных ионов — 10,0 и 9,0  $\mu_B$  для  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ .

В противоположность соединениям гольмия и эрбия в  $\text{NdFeO}_3$  вплоть до температуры 1,3° К не было обнаружено упорядочения магнитных моментов редкоземельных ионов, хотя была обнаружена обычная магнитная структура типа  $G$  в расположении моментов ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

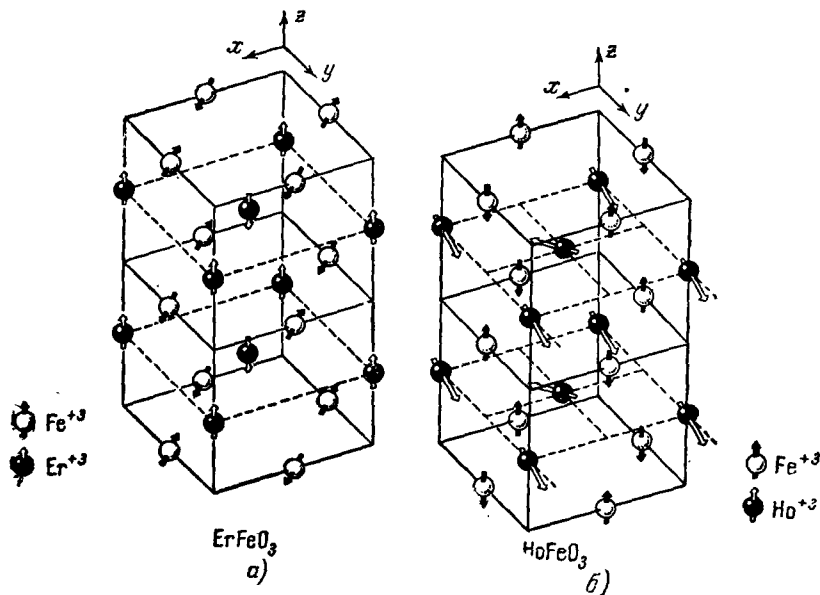


Рис. 46(162). Магнитная структура  $\text{ErFeO}_3$  (а) и  $\text{HoFeO}_3$  (б) при 1,3° К. Последняя не является строго антиферромагнитной, так как магнитные моменты иона  $\text{Ho}^{3+}$  слегка наклонены в одну сторону, как это показано на рисунке, что приводит к результирующему ферромагнитному моменту в направлении [100] (по 71).

Трифлюориды элементов группы железа. Трифлюориды элементов группы железа имеют близкую к кубической кристаллическую структуру с атомами металла в вершинах куба и атомами фтора в серединах ребер куба. Взаимное расположение этих атомов, следовательно, близко к расположению атомов типа  $B$  и атомов кислорода в перовскитах; реальные структуры обычно имеют ромбоэдрическое искажение. Соотношение ромбоэдрической элементарной ячейки и исходного куба можно видеть на рис. 47. (Для более детального ознакомления с кристаллохимией этих соединений можно отослать читателя к статье Хепуорса, Джэка, Пикока и Уэстленда <sup>64</sup>.) Не является неожиданным, что магнитные структуры трифлюоридов, по данным Уоллана, Чайлда, Кёлера и Уилкинсона <sup>133</sup>, являются аналогичными тем, которые найдены у соответствующих перовскитных соединений. Это сопоставление приведено в табл. IV.

Мы отмечали выше, что из порошковых данных для перовскитных соединений в результате недостаточно больших искажений элементарных ячеек невозможно определить точно направление магнитных моментов. Для трифлюоридов, однако, искажение ячеек достаточно велико, чтобы магнитные отражения разрешились на нейтронограммах. Из соотношения интенсивностей этих разрешенных максимумов можно определить наклон моментов по отношению к ромбоэдрической оси. На рис. 48 проиллюстрировано расщепление кубического максимума (111) на ромбоэдрические компоненты (111) и (100). Для  $\text{SrF}_3$  и  $\text{FeF}_3$  соотношение интенсивностей (111)

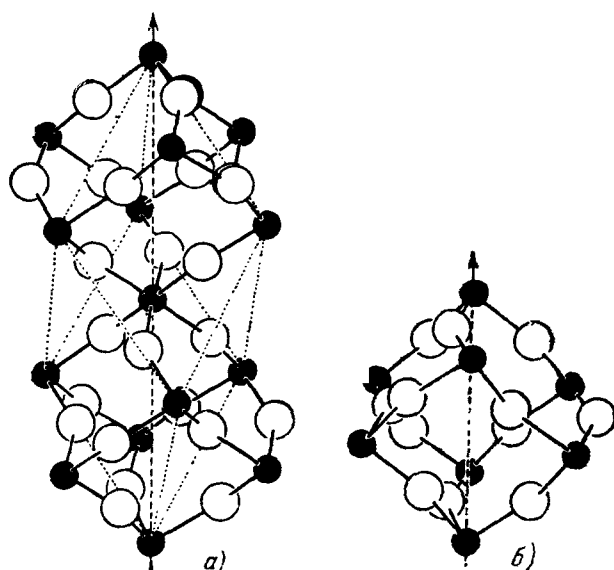


Рис. 47(163). Удвоенная ромбоэдрическая элементарная ячейка трифлюоридов элементов группы железа (а), построенная из двух искаженных кубических ячеек, показанных на рисунке (б), с атомами металла в углах и атомами фтора посередине ребер искаженного куба (по <sup>64</sup>).

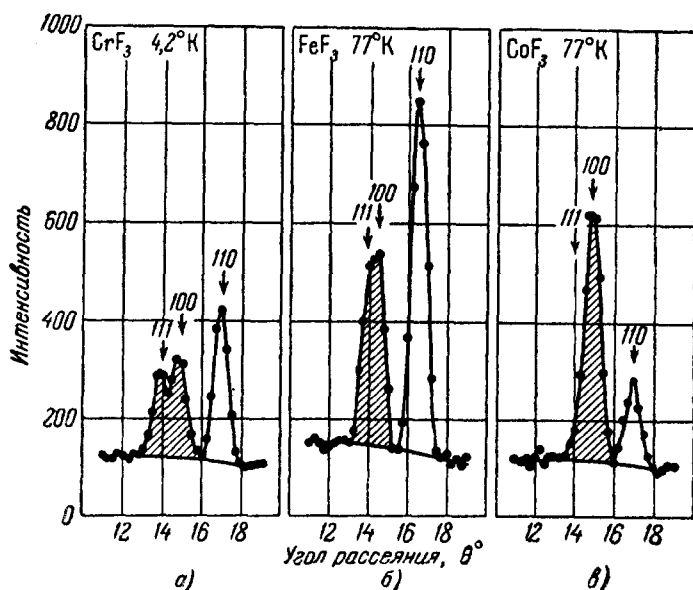


Рис. 48(164). Часть нейтронограмм трифлюоридов элементов группы железа.

Из-за искажения кубической симметрии максимум (111) расщепляется на два с ромбоэдрическими индексами (100) и (111). Отношение интенсивностей этих рефлексов очень чувствительно к ориентации магнитных моментов. В случае  $\text{CrF}_3$  эти линии частично разрешены, отношение составляет 0,71, что близко к теоретическому числу при спинах, лежащих в плоскости (111). Для  $\text{FeF}_3$  эта ориентация такая же, но для  $\text{CoF}_3$  интенсивность максимума (111) практически нулевая, что предполагает магнитные моменты перпендикулярными к плоскости (111) (по <sup>133</sup>).

Таблица IV (XXV)  
Антиферромагнитная структура перовскитов  
и трифлюоритов

	$T_N$ (°K)	Структурный тип рис. 42		$T_N$ (°K)	
$\text{CrF}_3$	80	G	G	320	$\text{LaCrO}_3$
$\text{MnF}_3$	43	A	A	100	$\text{LaMnO}_3$
$\text{FeF}_3$	394	G	G	750	$\text{LaFeO}_3$
$\text{CoF}_3$	460	G	Упорядочения нет		$\text{LaCoO}_3$
$\text{VF}_3$	Упорядочения нет		Упорядочения нет		$\text{LaVO}_3$

и (100) находится в хорошем согласии с тем, которое соответствует расположению моментов параллельно плоскости (111). На примере  $\text{CrF}_3$  можно проиллюстрировать влияние магнитного поля на направление спинов, лежащих в плоскости (111). Когда поле прилагается вдоль вектора рассеяния плоскости (100), интенсивность этого максимума возрастает на 50%. Это происходит в результате поворотов спинов в плоскости (111), пока они не ориентируются перпендикулярно к прилагаемому полю. На рис. 49 приведена зависимость максимумов от поля. В противоположность этому максимум (111) не меняет своей интенсивности, если прилагаемое поле параллельно его вектору рассеяния. Это говорит о том, что моменты еще до приложения поля ориентированы перпендикулярно к нему. Магнитные моменты ориентированы иначе в  $\text{CrF}_3$  и  $\text{FeF}_3$ , интенсивность максимума (111) на их нейтронограммах очень мала (см. рис. 48, в); это говорит о том, что спины направлены перпендикулярно к плоскости (111). Для обоих соединений абсолютная интенсивность находится в соответствии с рассчитанной для чисто спинового магнитного момента. Для  $\text{CoF}_3$  по подобным расчетам можно заключить, что в магнитный момент некоторый вклад вносит также орбита.

$\text{MnF}_3$  отличается от соединений Co, Cr и Fe и, так же как его перовскитный аналог  $\text{LaMnO}_3$ , имеет антиферромагнитную структуру типа A, состоящую из слоев со спинами разного знака в разных слоях. Реальная структура является моноклинной, и можно показать, что спины должны лежать в ферромагнитных плоскостях или близко к этому. В пределах

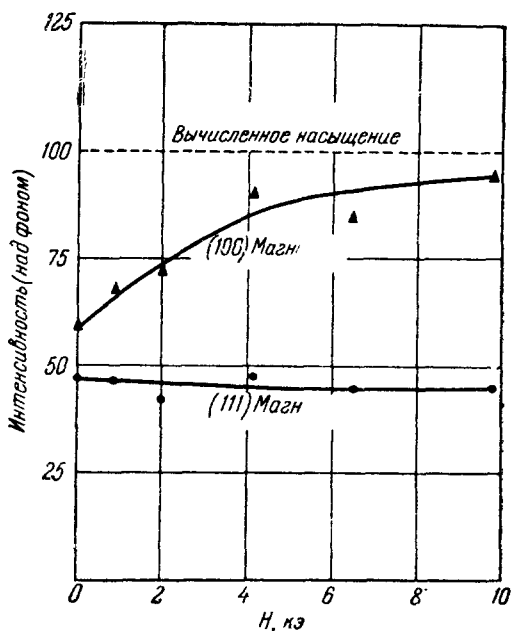


Рис. 49(165). Рост интенсивности магнитного максимума (100)  $\text{CrF}_3$ , когда магнитное поле приложено вдоль вектора рассеяния.

Предполагается, что спины поворачиваются в плоскости (111), так что большее их число становится параллельно плоскости (100). В противоположность этому не найдено никаких изменений в интенсивности максимума (111) в аналогичных условиях (по 133).

экспериментальной точности магнитный момент иона  $Mn^{3+}$  имеет чисто спиновую величину  $2\mu_B$ .

Из табл. IV видно, что ванадиевые соединения в форме ни перовскитов, ни трифлюоридов не обнаруживают магнитного упорядочения. Для Co обнаруживается различие в поведении магнитной системы в этих двух типах соединений. Однако с некоторой долей достоверности полагается, что спиновое состояние в  $LaCoO_3$ , в котором найдено магнитное упорядочение, является очень чувствительным к присутствию ионов  $Co^{4+}$ , исключить которые полностью не удалось. Может быть, это накладывает отпечаток на различие в магнитных структурах  $LaCoO_3$  и  $CoF_3$ .

Трифлюориды  $4d$ -переходных металлов. В одной из более поздних работ Уилкинсон, Уоллан, Чайлд, Кайбл<sup>130</sup> изучили  $MoF_3$ ,  $PdF_3$  и  $RuF_3$ . Было найдено, что соединение молибдена имеет антиферромагнитную структуру, аналогичную  $CrF_3$ , с температурой

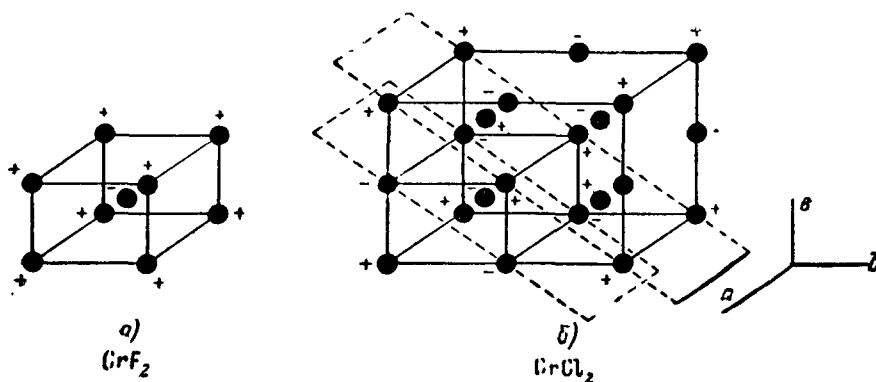


Рис. 50(166). Расположение магнитных моментов в  $CrF_2$  и  $CrCl_2$ .  
Расположение атомов F и Cl такое же, что и в  $MnF_2$  (рис. 33) (по 28).

Нееля  $185^\circ K$ . Ион  $Mo^{3+}$  имеет магнитный момент, соответствующий чисто спиновому моменту  $3\mu_B$ . Формфактор падает с увеличением угла отражения заметно быстрее, чем у металлов  $3d$ -группы. Кривая формфактора находится в хорошем соответствии с рассчитанной по Паулингу и Шерману<sup>90</sup>.

С другой стороны, не было обнаружено магнитного упорядочения ни в  $PdF_3$ , ни в  $RuF_3$ . Не обнаружено также парамагнитного диффузного рассеяния. На этом основании предполагается, что в ионах  $Pd^{3+}$  и  $Ru^{3+}$  происходит нарушение закона Хунда и эти ионы обладают только одним неспаренным электроном вместо трех и пяти, которые полагались им по этому закону. Если это так, тогда быстрое падение формфактора с углом приведет к когерентному или диффузному рассеянию, слишком слабому, чтобы его можно было бы обнаружить.

$CrF_2$  и  $CrCl_2$ . Удобно сейчас рассмотреть также структуры  $CrF_2$  и  $CrCl_2$ , содержащие ионы  $Cr^{2+}$  с  $3d^4$ -электронной конфигурацией, и сравнить их с уже описанными  $MnF_2$  и  $LaMnO_3$  с магнитной структурой типа A. Последнее соединение содержит ион  $Mn^{3+}$  с той же  $3d^4$ -электронной конфигурацией, и можно было полагать, что именно эта конфигурация определяет магнитную структуру.

Оба соединения,  $CrF_2$  и  $CrCl_2$ , обладают искаженной структурой типа рутила: из них первое имеет моноклинную, а второе — ромбическую ячейку. Они были изучены Кайблом, Уилкинсоном и Уолланом<sup>28</sup>, которые установили их магнитные структуры, представленные на рис. 50.  $CrF_2$



(температура Нееля  $53^\circ \text{K}$ ) обладает той же структурой (*a*), что и все флюориды группы железа с неискаженной структурой рутила; они были описаны выше в этой главе. Присутствие максимума (001) на нейтронограммах  $\text{CrF}_2$  показывает, что магнитные моменты в этом соединении не могут быть ориентированы вдоль оси *c*; более того, расчетом показано, что их направление не может совпадать с каким-либо рациональным кристаллографическим направлением. Вероятно, что моменты лежат в направлении, близком к направлению самой длинной связи  $\text{Cr}-\text{F}$ . Соединение  $\text{CrCl}_2$ , представленное на рис. 50, *б*, по структуре отлично от флюорида. Магнитная ячейка получается удвоением периодов *a* и *b* химической ячейки. Как видно из рисунка, структура состоит из ферромагнитных плоскостей (011) с антипараллельным расположением спинов в соседних плоскостях. И в этом случае направление спинов не совпадает с каким-нибудь рациональным кристаллографическим направлением.

На основании изложенного представляется ясным, что  $3d^4$ -электронная конфигурация не является определяющей в образовании магнитной структуры. В обоих случаях абсолютные интенсивности соответствуют магнитному моменту иона  $\text{Cr}^{2+}$  с чисто спиновым вкладом.

### 5 (12.5). Магнетит, ферриты и хромиты

Нейтронографическое изучение магнетита, одно из первых подобных исследований, выполненное Шэллом, Уолланом и Кёлером <sup>107</sup>, является прекрасным примером результативности метода дифракции нейтронов при определении магнитных структур. Согласно Вервею и Гейльману <sup>123</sup> кристаллическая структура  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  относится к типу обращенных шпинелей. Тетраэдрические положения типа А в этой структуре заняты исключительно трехвалентными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , а октаэдрические положения типа В — неупорядоченно ионами обоих типов:  $\text{Fe}^{2+}$  и оставшимися  $\text{Fe}^{3+}$ . Неель <sup>88</sup> для объяснения магнитных свойств магнетита предположил, что магнитные моменты в положениях А и В связаны антиферромагнитно. Такая структура, в которой количество моментов одной ориентации больше количества другой, должна быть ферромагнитной. Для того чтобы выделить два обстоятельства — отмеченное выше и то, что в основе лежит антиферромагнитное упорядочение, — для такого рода соединений был предложен термин ферримagnetизм.

Значения интенсивности на полученных Шэллом, Уолланом и Кёлером <sup>107а</sup> нейтронограммах поликристалла магнетита при комнатной температуре очень хорошо согласуются с ожидаемыми по модели Нееля, если ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  приписать соответственно квантовые числа 2 и  $5/2$ . При расчете интенсивностей кислородный параметр *u* был принят равным точно  $3/8$ , в соответствии с данными рентгенографии. Можно было бы исследовать это заключение более тщательно, подобно тому как это сделано в гл. X при определении параметров алюминатов магния и железа, путем тщательного количественного исследования ядерного рассеяния.

Были проделаны расчеты интенсивности рассеяния и для других магнитных моделей, но только для ферримagnetной структуры Нееля было достигнуто согласие с экспериментальными данными. Нужно заметить, что размеры элементарной магнитной и элементарной химической ячеек одинаковы, так что магнитное рассеяние не приводит к новым дифракционным максимумам. Это можно видеть из рис. 51, на котором сопоставлены дифракционные картины для нейтронов и рентгеновских лучей. Магнитная структура не приводит к изменению факторов повторяемости, поэтому, как и в рассмотренном выше случае рассеяния на железе, абсолютную ориентацию направления магнитного момента относительно

кристаллографических осей определить не удастся. Ориентация момен- тов была определена позднее Гамильтоном<sup>55</sup> при изучении монокристалла

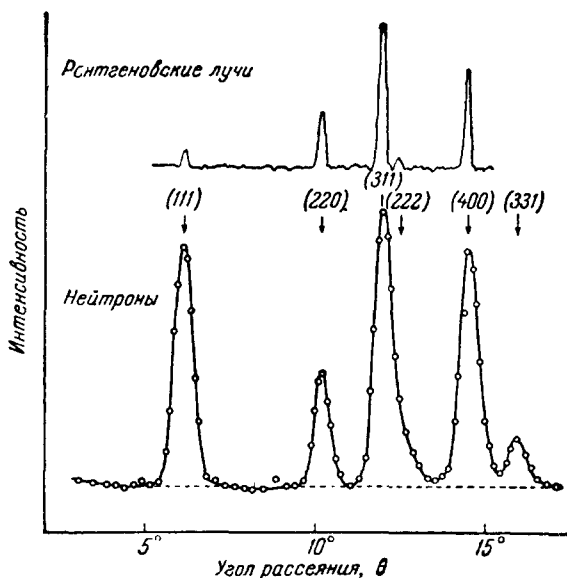


Рис. 51(167). Нейтронограммы магнетита при комнатной температуре в сравнении с его рентгенограммой.

Не появляется никаких дополнительных максимумов; магнитная ячейка одного размера с химической. Определенные максимумы содержат, однако, значительный вклад магнитного рассеяния, например, отражение (111) почти всецело магнитное (по 107<sup>2</sup>).

что отражение (002) отсутствует. Однако заметное отражение может быть получено, если заставить спины внешним магнитным полем повернуться относительно оси  $c$ . При охлаждении образца ниже 119° К поле необходимо прикладывать параллельно одному из ребер куба еще и потому, чтобы исследуемый кристалл был бы монокристаллом [и не содержал двойников].

Со времени первого исследования магнетита большое число ферритов с общей формулой  $A^{2+}B_2^{3+}O_3$  подверглось ; нейтронографическому исследованию. В гл. X мы уже обсуждали вопрос о той информации относительно структуры ферритов, которая может быть получена из анализа чисто ядерного

рассеяния, скажем, выше точек Кюри. Много больше информации можно получить, если к этому добавить еще и магнитное рассеяние.

магнетита; он исследовал также фазовый переход примерно при 119° К. Этот фазовый переход был известен в течение многих лет из тепловых, магнитных и электрических измерений и был приписан Вerveem, Хайменом и Ромейном<sup>122</sup> упорядочению ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в октаэдрических положениях. Гамильтон показал, что это предположение и схема упорядочения (рис. 52) являются правильными. Ниже 119° К структура является ромбической с октаэдрическими ионами  $Fe^{3+}$ , лежащими на прямых, параллельных короткой оси  $a$ , и октаэдрическими ионами  $Fe^{2+}$ , лежащими на прямых, параллельных немного более длинной оси  $b$ . Направление магнитных моментов параллельно оси  $c$ , так

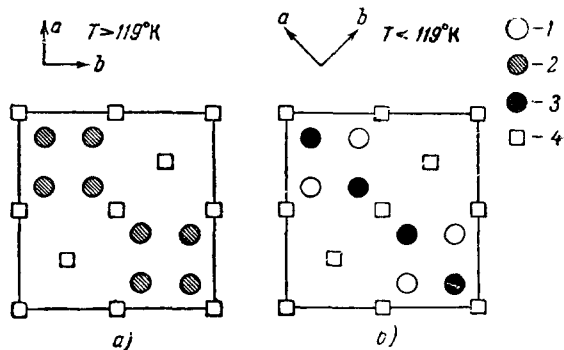


Рис. 52(168). Проекция металлических атомов в  $Fe_3O_4$  на плоскость куба.

а) Выше 119° К и б) ниже 119° К; ниже этой температуры ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  расположены упорядоченно в октаэдрических положениях, как это показано на б). 1 — Октаэдрические  $Fe^{2+}$ ; 2 — октаэдрические  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  неупорядоченно; 3 — октаэдрические  $Fe^{3+}$ ; 4 — тетраэдрические  $Fe^{3+}$  (Шэлл, J. Phys. et Radium 20, 109 (1959)).

Первые исследования магниевого феррита были предприняты Бэйконом и Робертсом<sup>108</sup>, которые отделили магнитное рассеяние путем съомок при температурах выше и ниже температуры Кюри, а также Корлиссом, Хастингсом и Брокманом<sup>31а</sup>, которые провели измерения в ферритной области и отделили магнитный вклад путем намагничивания образцов параллельно вектору рассеяния. В обоих исследованиях получено, что обращение в  $\text{MgFeO}_4$  неполное; вычисленные кислородные параметры  $u$  хорошо совпали в обоих случаях. В последующем было исследовано большое число других ферритов, в основном Корлиссом и Хастингсом и их коллегами. Как пример, можно привести исследование феррита никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Хастингс<sup>56</sup>, Корлисс), который оказался обращенным на 80% с антиферромагнитными спинами в положениях  $A$  и  $B$ , а также феррита цинка  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Оказалось, что последний имеет структуру нормальной шпинели с диамагнитными ионами цинка в положениях  $A$ . При комнатной температуре не было обнаружено максимумов когерентного магнитного рассеяния. Это указывает, что все возможные взаимодействия между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в положениях  $B$  являются слабыми. Позднее этими же авторами, Хастингсом и Корлиссом<sup>57</sup>, было показано, что при температуре ниже  $9^\circ\text{K}$  феррит цинка переходит в антиферромагнитное состояние, что сопровождается исчезновением парамагнитного диффузного рассеяния от ионов железа и появлением ряда перекрывающихся сверхструктурных максимумов когерентного рассеяния. Появление сверхструктурных максимумов привело к необходимости увеличения размеров магнитной элементарной ячейки, что является необычным для этого типа структур. Была предложена вероятная модель магнитной структуры, по которой через кристалл простираются ферромагнитные слои, толщиной в два или три атома; соседние слои имеют спины разных знаков.

Хастингс и Корлисс<sup>58</sup> исследовали феррит марганца  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , который чрезвычайно удобен с точки зрения определения размещения катионов по  $A$ - и  $B$ -положениям из-за отрицательной амплитуды ядерного рассеяния марганца. Было найдено, что структура этого соединения близка к нормальной:  $0,81 \pm 0,03$  доля ионов  $\text{Mn}^{2+}$  помещается в положениях  $A$ . Средний момент в положениях  $A$  и  $B$  составляет соответственно 4,33 и 3,78  $\mu_B$  при комнатной температуре и 4,60 и 4,60  $\mu_B$  при  $4,2^\circ\text{K}$ ; эти данные показывают, что ионы в положениях  $A$  и  $B$  по-разному ведут себя при изменении температуры. Общий момент 4,60  $\mu_B$  хорошо согласуется с результатами магнитных измерений, однако остается неясным, почему это значение для  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  меньше теоретически ожидаемого 5  $\mu_B$ . Некоторые ограничения на точность получаемых результатов накладываются в результате приблизительного знания формфактора.

Принс и Трoutинг<sup>96</sup> исследовали феррит меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  с тетрагонально искаженной ячейкой и некоторым отступлением от идеальной обращенности. Они установили, что кислородные октаэдры в структуре вытянуты вдоль оси  $c$ , но в то же время тетраэдры  $\text{FeO}_4$  сохраняют свою идеальную форму с расстояниями  $\text{Fe} - \text{O}$  такими же, как и в идеальном кубическом обращенном феррите. Принс<sup>95</sup> исследовал также аналогичное соединение хрома — хромит меди  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , который является тетрагонально искаженной нормальной шпинелью. Это соединение представляет особый интерес потому, что найденный из магнитных измерений момент на элементарную ячейку составляет 0,5  $\mu_B$  по сравнению с ожидаемыми 5  $\mu_B$ : два иона  $\text{Cr}^{3+}$  (3  $\mu_B$ ) и ион  $\text{Cu}^{2+}$  (1  $\mu_B$ ) с антипараллельной ориентацией. Нейтронографические измерения подтвердили модель Яфе и Киттеля<sup>137</sup>, согласно которой атомы хрома находятся в ферромагнитных плоскостях, а ориентация моментов в двух соседних плоскостях не является строго антипараллельной; результирующий ферромагнитный момент

направлен перпендикулярно к ферромагнитным плоскостям и в свою очередь направлен антипараллельно моменту ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . На рис. 53 представлены два случая, когда общий магнитный момент на элементарную ячейку составляет  $0,5 \mu_B$ . Однако нейтронографические измерения не были настолько точны, чтобы дать возможность произвести обоснованный выбор. Было бы интересно использо-

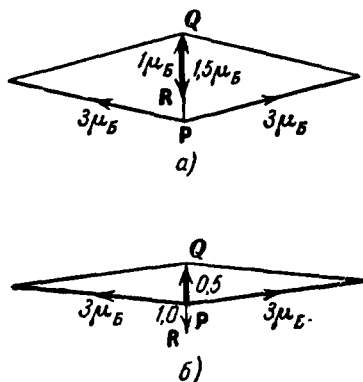


Рис. 53(169). Две возможные ориентации спинов двух ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3 \mu_B$ ) и одного  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1 \mu_B$ ) в хромите меди, приводящие к результирующему моменту  $0,5 \mu_B$ .

а) Результирующий момент  $PR$  ориентирован противоположно моменту меди  $QR$ , а в б) — одинаково (по 2б).

Еще более сложная неколлинеарная структура была найдена Хастингсом и Корлиссом<sup>59</sup> в  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . Магнитное упорядочение существует ниже  $46^\circ \text{K}$ , однако имеется еще одно превращение, ниже  $20^\circ \text{K}$ , выражающееся в возникновении целой серии сверхструктурных максимумов. Эти максимумы не находят объяснения с точки зрения модели Нееля, поэтому была предложена спиральная модель магнитной структуры. По этой модели предполагается, что имеется три подрешетки — одна, состоящая из ионов в положениях  $A$ , и две — из ионов в положениях  $B$ . В каждой из них магнитные моменты ориентированы конусообразно, что приводит к образованию суммарного момента, дающего вклад в основные рефлексы. Спиральная составляющая приводит к образованию стеллитов.

## 6 (12.6). Некоторые карбонаты и нитриды

$\text{MnCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ . Антиферромагнитная структура  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$  была исследована Алихановым порошковым методом\*). На нейтронограммах  $\text{MnCO}_3$  присутствуют максимумы магнитного рассеяния (111) и (100); предполагается, что магнитные моменты иона  $\text{Mn}^{2+}$  лежат в плоскости, перпендикулярной к тройной оси. На нейтронограмме  $\text{FeCO}_3$  максимум (111) отсутствует и, следовательно, спины ориентированы вдоль тройной оси.

$\text{Mn}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Известны нитриды переходных металлов типа  $\text{M}_4\text{N}$ , где  $\text{M} \equiv \text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$ .

Они обладают простой структурой, в которой атомы металла образуют обычную гранецентрированную ячейку, а атом азота располагается в ее центре.

$\text{Fe}_4\text{N}$  является ферромагнетиком с моментом на ячейку  $8,9 \mu_B$ . Было предложено несколько моделей его магнитной структуры. В простейшей модели все спины ориентированы одинаково, и каждому атому железа приписывался момент  $2,2 \mu_B$ , равный моменту атома  $\text{Fe}$  в объем-

\*) Как было показано Алихановым позднее<sup>2</sup>, эти два соединения представляют собой крайние члены ряда карбонатов  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Mn}$ . В структуре промежуточных членов этого ряда  $\text{CoCO}_3$  и  $\text{NiCO}_3$  магнитные моменты атомов металла направлены под углом к ромбоэдрической оси ( $46$  и  $63^\circ$  соответственно). (Прим. перев.)

ноцентрированном железе. Винер и Бергер<sup>126</sup> рассмотрели модель, в которой атом азота отдает один электрон в незаполненную  $3d$ -оболочку каждого атома металла в центрах граней. Это должно привести к моменту  $2 \mu_B$  у всех атомов в центрах граней и  $3 \mu_B$  у атомов в вершинах ячейки, суммарный момент на ячейку  $9 \mu_B$ . В более ранней модели Зинера<sup>139</sup> атом азота играет роль акцептора, обеспечивая каждому атому металла в центрах граней момент  $4 \mu_B$ . Если при этом атомы в вершинах будут обладать моментом в  $3 \mu_B$ , ориентированном антипараллельно, то это даст суммарный момент на ячейку  $9 \mu_B$ . Результат нейтронографического исследования Фрейзера<sup>45</sup> находится в хорошем согласии с моделью Винера и Бергера.

Соединение марганца  $Mn_4N$  исследовалось нейтронографически Такеем, Ширане и Фрейзером<sup>114</sup>. Это соединение имеет маленький суммарный момент  $1,2 \mu_B$  на ячейку. Предполагалось несколько ферромагнитных моделей для объяснения этого. Из нейтронографических данных получено, однако, новый вариант, согласно которому атомы Mn в центрах граней несут ферромагнитный момент  $0,8 \mu_B$ , тогда как моменты атомов в вершинах ячейки ориентированы противоположно и имеют величину  $3,5 \mu_B$ . Трудность выбора между различными моделями может быть значительно облегчена при использовании поляризованных нейтронов. В частности, из простого качественного рассмотрения изменения интенсивности при переполяризации нейтронов было сделано заключение, что суммарный момент направлен в ту же сторону, что и моменты атомов в вершинах ячейки.

$HoN$ ,  $TbN$ . Эти нитриды редкоземельных элементов были исследованы Уилкинсоном и др.<sup>128</sup>. Нейтронографически было установлено, что оба эти соединения становятся ферромагнитными при  $18$  и  $43^\circ K$  соответственно. Хотя парамагнитное диффузное рассеяние выше точки Кюри соответствует магнитным моментам, рассчитанным для спинового состояния свободного от ионов металла, тем не менее моменты, обнаруженные в ферромагнитном состоянии, намного меньше по величине. Полагается, что это различие определяется влиянием кристаллического поля. На нейтронограммах, полученных при  $1,3^\circ K$ , обнаруживаются признаки сильного магнитного неупругого рассеяния.

$CrN$ ,  $CrN$  имеет простую структуру типа  $NaCl$ . Корлисс, Эллиотт и Хастингс<sup>33</sup> установили, что он является антиферромагнетиком. Происходит косвенный обмен между атомами хрома через промежуточные атомы азота. В противоположность  $MnO$  и  $\alpha-MnS$  у  $CrN$  магнитная ячейка получается из химической удвоением только двух периодов. Тип упорядочения в этом случае относится к так называемому «четвертому роду». При таком упорядочении распределение ближайших соседей является аналогичным существующему в упорядочении «второго рода», который характерен для таких структур, как  $NaCl$ , и изображен на левой стороне рис. 30. Различие заключается в расположении следующих за ближайшими соседей (во второй координационной сфере): 4—антипараллельны и 2 — параллельны центральному спину (по сравнению с шестью антипараллельными соседями в упорядочении «второго рода»). Детальный анализ нейтронографических данных показывает, что магнитные моменты образуют перемежающиеся пары ферромагнитных слоев с противоположно направленными моментами в соседних плоскостях. Герш и Кёлер<sup>49</sup> провели анализ различных возможных типов упорядочения в структурах типа  $NaCl$  и в структурах других типов.

Работа Корлисса и других интересна еще и потому, что она иллюстрирует применение теории пространственных групп к определению магнитной структуры. Магнитные исследования требуют включения в обычные

операции симметрии также операции антисимметрии, которая соответствует изменению знака спина. Добавление операции антисимметрии к известным 230 пространственным группам, проделанное русскими кристаллографами (Белов и др.<sup>14</sup>, Тавгер<sup>116</sup>), увеличило их число до 1651 «шубниковской группы». За исключением 230 «серых» групп, все эти «черно-белые» группы применимы к ферромагнитным и антиферромагнитным структурам. Эта концепция еще мало использовалась в изучении магнитных структур, но один из возможных примеров был описан Доннеем<sup>36</sup> и др. применительно к изучению структуры халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ .

## ДОПОЛНЕНИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

Рождение нейтронографии как метода структурного исследования не связано с какой-либо строго определенной датой, как это имеет место с рентгенографией в связи с известными всему миру экспериментами Лауэ. Вскоре послеоткрытия нейтронов Элзассер предположил, а Холбан и Прайсверк, а затем Митчелл и Пауерс (1936) экспериментально осуществили дифракцию нейтронов. Задачей этих исследований было подтвердить волновую природу нейтронов; ни о каком количественном эксперименте, ни тем более о практическом использовании этого явления не могла в ту пору идти речь в связи с исключительной слабостью известных тогда источников нейтронов.

Создание ядерных реакторов — источников нейтронов, намного более мощных, чем все остальные, дало возможность количественных измерений.

В первое время дифракция нейтронов послужила средством измерения энергетических спектров нейтронов. К этому времени (1945—1948) относятся первые опубликованные работы (например, Цинна) с описанием кристаллических спектрометров (прототипов современных дифрактометров) и с изложением экспериментальных результатов, тем или иным образом связанных с дифракцией нейтронов. Однако четко и ясно основные принципы нейтронографии как метода изучения структуры вещества были впервые сформулированы Шэллом и Уолланом<sup>106a</sup> в их известном обзоре 1948 г.

Вскоре этими же авторами была осуществлена дифракция нейтронов при их магнитном рассеянии и тем самым заложены основы магнитной нейтронографии.

К этому же времени относятся и первые теоретические и экспериментальные работы Бэйкона, проведенные им в атомном центре в Харуэлле, по распространению законов взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллами на случай дифракции медленных нейтронов. Это было сделано им настолько фундаментально, что изложение результатов в монографии, базирующиеся в основном на его собственных работах, совершенно не изменены во втором издании (гл. III).

После того как кристаллические спектрометры выполняли свою роль и были частично вытеснены механическими селекторами, началась их вторая жизнь в качестве дифрактометров. Однако задачи структурного (атомного и магнитного) анализа требовали создания более совершенных и специализированных приборов, позволяющих проводить исследования в широком интервале температур (от гелиевых до очень высоких) и в магнитных полях (до 15 кэ). Такая работа проводилась на реакторах многих стран, в результате чего создано значительное число разнообразных нейтронографических установок, в большинстве представляющих собой уникальные приборы чрезвычайной сложности. Введение (гл. I) книги посвящено описанию таких приборов, сконструированных в различных странах — США, Англии, Германии. Помимо того, что эта глава увеличена в объеме и снабжена большим количеством иллюстраций, новым в нем является описание различных возможностей установки нескольких спектрометров на один нейтронный пучок.

Этот вопрос является актуальным. Несмотря на то, что количество исследовательских реакторов, источников нейтронов все время растет во многих странах, интерес к нейтронографическим исследованиям в самом широком смысле этого термина растет, очевидно, значительно быстрее, что и приводит к дефициту нейтронных пучков.

Установку нескольких приборов на одном пучке можно осуществить различными способами. Это можно сделать путем разведения в стороны двух пучков через один экспериментальный канал с помощью специального X-образного коллиматора с закрепляющимися отверстиями; установка на выходе двух кристаллов монохроматоров, отклоняющих монохроматические пучки в разные стороны, позволяет развести их еще больше и установить на них два прибора. То же самое можно осуществить даже без специального коллиматора: в этом случае первый монохроматор вырезает из пучка определенную длину волны, а второй монохроматор из прошедшего через первый пучок — другую длину волны. По мнению Уиллиса<sup>131</sup>, таким образом на один пучок можно установить более двух приборов. В Японском атомном центре осуществлена установка таким путем двух крупногабаритных спектрометров (Мияке<sup>84</sup> и др.): ослабление пуч-

ка нейтронов на втором приборе за счет поглощения в первом монохроматоре не превышает 5%. Бэйкон воспользовался специальной конструкцией своего основного прибора и установил дополнительный малогабаритный дифрактометр для исследования монокристаллов под основным. Для этого, однако, нужно иметь специальное отверстие в защите реактора.

Мало подверглась изменению гл. II, посвященная разбору взаимодействия медленных нейтронов с атомами, как свободными, так и в конденсированном состоянии. Существенно дополнена и уточнена таблица, содержащая фундаментальные характеристики этого взаимодействия: амплитуды когерентного рассеяния связанными ядрами  $b$ , сечения когерентного  $\sigma_c$  и полного  $\sigma$  рассеяний — не только в отношении увеличения числа элементов и уточнения величин, но главным образом за счет увеличения числа изотопов.

Как уже указывалось выше, мало изменена гл. III. Дополнительно приведены формулы для учета первичной экстинкции. Уточнены данные по поглощению (сечение истинного поглощения  $\sigma$ , массовый коэффициент поглощения  $\mu/\rho$  и линейный коэффициент поглощения твердым веществом  $\mu$ ). В связи с тем, что все эти данные являются фундаментальными величинами в нейтронографии, приводим эти таблицы (табл. 1—2) полностью (за исключением сравнительных данных для рентгеновских лучей).

Глава IV содержит много чрезвычайно полезных сведений относительно выбора оптимальных конструкций, исследуемых образцов и методов измерений при нейтронографических исследованиях. В новом издании эта глава существенно пополнена в соответствии с тем опытом, который накоплен за последние годы. Нет возможности приводить здесь все дополнительные сведения, но целесообразно будет отметить основное.

Как известно, часто бывает существенным освободиться от паразитического излучения в монохроматизированном пучке нейтронов с длиной волны, вдвое меньше рабочей (так называемое загрязнение отражением второго порядка). С этой целью предлагается способ, позволяющий во много раз ослабить это коротковолновое излучение по сравнению с основным с помощью фильтра из плутония. Дело в том, что у плутония имеется резкий резонанс поглощения при энергии нейтронов, соответствующей длине волны  $\lambda/2 = 0,533 \text{ \AA}$ . Следовательно, если отъюстировать установку так, чтобы рабочей длиной волны была бы  $\lambda = 1,066 \text{ \AA}$ , и воспользоваться фильтром из плутония, можно существенно снизить интенсивность отражения второго порядка по сравнению с основным (в отношении 50 : 1).

Повышение интенсивности потоков нейтронов (мощности реакторов) заставило автора пересмотреть многие характеристики дифрактометров, в первую очередь их разрешение. Применение систем согласованных соллеровских коллиматоров в трех положениях (до монохроматора, после него и перед счетчиком) позволяет одновременно со значительным повышением разрешения не потерять ничего в интенсивности за счет увеличения величины исследуемого образца. Автор приводит в книге убедительные примеры.

В главу включены описания криостатов для низкотемпературных исследований (до гелиевых температур), в том числе и в магнитном поле.

В последнем разделе этой главы автор приводит новейшие сведения о работах по регистрации медленных нейтронов с помощью фотометода. Наряду с определенными недостатками этот «старый» способ имеет определенные преимущества: он осуществляет одновременную пространственную детекцию в противоположность счетчику, промеряющему пространство по точкам. В некоторых случаях, например при регистрации картины дифракции по Лауэ (монокристалл на белом излучении), фотометод является практически единственным методом детекции. Для того чтобы регистрировать медленные нейтроны, перед фотоэмульсией обычно помещалась фольга из индия: пленка регистрировала частицы, возникающие в индии в результате  $(n, \beta)$ -реакции. По данным Ванга и Шелла  $^{125}$  минимально обнаруживаемая доза при использовании обычной рентгеновской пленки составляет 200 000 нейтронов на  $1 \text{ см}^2$ . В результате проведенных этими авторами исследований была установлена возможность существенного, можно сказать качественного, повышения чувствительности метода: при замене индия на специальную пластмассу, содержащую  $^{16}\text{LiF} + 4\text{ZnS}$ , и использовании пленки Polaroid-47 (чувствительность ASA — 3000) минимально обнаруживаемая доза была снижена до 15 нейтронов на  $1 \text{ см}^2$ . По словам Шелла, лауэвская картина видна в темноте невооруженным глазом. Бэйкон отмечает, что эти новые возможности полезно использовать при первоначальных установках и юстировках образцов и т. д.

Относительно малому изменению подверглась гл. V, в которой изложены основные методы определения амплитуды когерентного рассеяния  $b$ ; результаты описанных в этой главе измерений составляют основу табл. 2.

Глава дополнена разделом, посвященным аномальному рассеянию нейтронов. Известно, что амплитуда когерентного рассеяния нейтронов, вообще говоря, является комплексной величиной  $b = \alpha + i\beta$ . Величиной  $\beta$  можно пренебречь, если  $4\pi\sigma/k^2$  ( $\sigma + \sigma_a$ ) $^2 \gg 1$  ( $\sigma$  — общее сечение рассеяния,  $\sigma_a$  — сечение поглощения,  $k$  — волновое

Таблица 1 (II)

Рассеяние нейтронов элементами и их изотопами

Элемент	Атомный номер	Атомный вес естественного элемента	Ядро изотопа	Ядерный спин	$b$ , 10 <sup>-12</sup> см	$\Phi$ , барн	$\sigma$ , барн
H	1	—	H <sup>1</sup>	1/2	-0,378	1,79	81,5
He	2	—	He <sup>4</sup>	0	0,65	5,4	7,6
Li	3	6,94	—	—	0,30	1,1	1,1
			Li <sup>6</sup>	1	0,18	0,47	1,2
			Li <sup>7</sup>	3/2	0,18+0,025i	0,4	—
Be	4	—	Be <sup>9</sup>	3/2	-0,21	0,6	1,4
B	5	—	—	—	0,774	7,53	7,54
C	6	—	C <sup>12</sup>	0	0,63+0,021i	—	4,4
			C <sup>13</sup>	1/2	0,661	5,50	5,51
N	7	—	N <sup>14</sup>	1	0,60	4,5	5,5
O	8	—	O <sup>16</sup>	0	0,940	11,0	11,4
F	9	—	F <sup>19</sup>	1/2	0,577	4,2	4,24
Ne	10	—	—	—	0,55	3,8	4,0
Na	11	—	Na <sup>23</sup>	5/2	—	—	2,9
Mg	12	24,3	—	—	0,351	1,55	3,4
Al	13	—	Al <sup>27</sup>	3/2	0,54	3,60	3,70
Si	14	28,06	—	—	0,35	1,5	1,5
P	15	—	P <sup>31</sup>	3/2	0,42	2,16	2,2
S	16	—	S <sup>32</sup>	0	0,53	3,5	3,6
Cl	17	35,5	—	—	0,31	1,2	1,2
Ar	18	—	Ar <sup>40</sup>	0	0,99	12,2	15
K	19	39,1	—	—	0,20	0,5	0,9
Ca	20	40,1	—	—	0,35	1,5	2,2
			Ca <sup>40</sup>	0	0,49	3,0	3,2
			Ca <sup>44</sup>	0	0,18	3,0	3,1
Sc	21	—	Sc <sup>45</sup>	7/2	0,18	0,4	—
Ti	22	47,9	—	—	1,18	17,5	24
			Ti <sup>46</sup>	0	-0,34	1,45	4,4
			Ti <sup>47</sup>	5/2	0,48	2,90	—
			Ti <sup>48</sup>	0	0,33	1,37	—
			Ti <sup>49</sup>	7/2	-0,58	4,23	—
			Ti <sup>50</sup>	0	0,08	0,08	—
V	23	—	V <sup>51</sup>	7/2	0,55	3,80	—
Cr	24	52,0	—	—	-0,051	0,033	5,1
			Cr <sup>52</sup>	0	0,352	1,56	4,1
Mn	25	—	Mn <sup>55</sup>	5/2	0,490	3,02	—
Fe	26	55,8	—	—	-0,36	1,6	2,0
			Fe <sup>54</sup>	0	0,96	11,4	11,8
			Fe <sup>56</sup>	0	0,42	2,2	2,5
			Fe <sup>57</sup>	—	1,01	12,8	12,8
Co	27	—	Co <sup>59</sup>	7/2	0,23	0,64	2
Ni	28	58,7	—	—	0,25	0,78	6
			Ni <sup>58</sup>	0	1,03	13,4	18,0
			Ni <sup>60</sup>	0	1,44	25,9	—
			Ni <sup>62</sup>	0	0,30	1,1	—
Cu	29	63,6	—	—	-0,87	9,5	—
			Cu <sup>63</sup>	3/2	0,79	7,8	8,5
			Cu <sup>65</sup>	3/2	0,67	5,7	—
Zn	30	65,4	—	—	1,11	15,3	—
Ga	31	69,7	—	—	0,59	4,3	4,2
Ge	32	72,6	—	—	—	—	7,5
As	33	—	As <sup>75</sup>	3/2	0,84	8,8	9,0
Se	34	79,0	—	—	0,63	5,0	8
Br	35	79,9	—	—	0,89	10,0	—
Kr	36	82,9	—	—	0,67	5,7	6,1
Rb	37	85,5	—	—	—	—	—
Sr	38	87,6	—	—	0,55	3,8	5,5
					0,57	4,1	10



Продолжение табл. 1 (II)

Элемент	Атомный номер	Атомный вес естественного элемента	Ядро изотопа	Ядерный спин	$b$ , $10^{-12}$ см	$\Phi$ , бари	$\sigma$ , бари
Y	39	—	Y <sup>89</sup>	1/2	0,80	—	—
Zr	40	91,2	—	—	0,62	4,9	6,3
Nb	41	—	Nb <sup>93</sup>	9/2	0,691	6,0	6,6
Mo	42	95,9	—	—	0,661	5,5	6,1
Tc	43	—	—	—	—	—	—
Ru	44	101,7	—	—	0,73	6,68	6,81
Rh	45	—	Rh <sup>103</sup>	1/2	0,60	4,4	5,6
Pd	46	106,7	—	—	0,59	4,4	4,8
Ag	47	107,9	—	—	0,61	4,6	6,5
			Ag <sup>107</sup>	1/2	0,83	8,7	10
			Ag <sup>109</sup>	1/2	0,43	2,3	6
Cd	48	112,4	—	—	0,38 + 0,12i	—	—
In	49	114,8	—	—	0,36	1,63	—
Sn	50	118,7	—	—	0,61	4,6	4,9
Sb	51	121,8	—	—	0,54	3,7	4,2
Te	52	127,5	—	—	0,56	4,0	4,5
			Te <sup>120</sup>		0,52	3,4	—
			Te <sup>123</sup>	1/2	0,57	4,2	—
			Te <sup>124</sup>		0,55	3,9	—
			Te <sup>125</sup>	1/2	0,56	4,0	—
J	53	—	J <sup>127</sup>	5/2	0,52	3,4	3,8
Xe	54	130,2	—	—	—	—	—
Cs	55	—	Cs <sup>133</sup>	7/2	0,49	3,0	7
Ba	56	137,4	—	—	0,52	3,4	6
La	57	—	La <sup>139</sup>	7/2	0,83	8,7	9,3
Ce	58	140,25	—	—	0,46	2,7	2,7
			Cl <sup>140</sup>		0,47	2,8	2,6
			Cl <sup>142</sup>		0,45	2,6	2,6
Pr	59	—	Pr <sup>141</sup>	5/2	0,44	2,4	4,0
Nd	60	144,3	—	—	0,72	6,5	16
			Nd <sup>142</sup>		0,77	7,5	7,5
			Nd <sup>144</sup>		0,28	1,0	1,0
			Nd <sup>146</sup>		0,87	9,5	9,5
Pm	61	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 1 (II)

Элемент	Атомный номер	Атомный вес естественного элемента	Ядро изотопа	Ядерный спин	$b$ , $10^{-12}$ см	$\Phi$ , барн	$\sigma$ , барн
Sm	62	150,4	—	—	—	—	—
			Sm <sup>152</sup>	—	—0,5	3	—
			Sm <sup>154</sup>	—	0,8	8	—
Eu	63	152,0	—	—	—	—	—
Gd	64	157,3	—	—	—	—	—
Tb	65	—	Tb <sup>159</sup>	3/2	0,76	—	—
Dy	66	162,5	—	—	—	—	—
Ho	67	—	Ho <sup>165</sup>	7/2	0,85	9,1	13
Er	68	167,6	—	—	0,79	7,8	15
Tm	69	—	Tm <sup>169</sup>	1/2	—	—	—
Yb	70	173,0	—	—	1,26	—	—
Lu	71	175,0	—	—	0,73	—	—
Hf	72	178,6	—	—	0,88	9,7	—
Ta	73	—	Ta <sup>181</sup>	7/2	0,70	6,1	6
W	74	183,9	—	—	0,466	2,74	5,7
Re	75	186,2	—	—	0,92	10,6	—
Os	76	190,2	—	—	1,08	14,7	14,9
Ir	77	192,2	—	—	0,36	1,63	1,66
Pt	78	195,2	—	—	0,95	11,2	12
Au	79	—	Au <sup>197</sup>	3/2	0,76	7,3	9
Hg	80	200,6	—	—	1,3	22	26,5
Tl	81	204,4	—	—	0,89	10,0	10,1
Pb	82	207,2	—	—	0,96	11,5	11,4
Bi	83	—	Bi <sup>209</sup>	9/2	0,864	9,35	9,37
Po	84	210	—	—	—	—	—
At	85	—	—	—	—	—	—
Rn	86	222	—	—	—	—	—
Fr	87	—	—	—	—	—	—
Ra	88	226	—	—	—	—	—
Ac	89	227	—	—	—	—	—
Th	90	—	—	0	1,01	12,8	12,6
Pa	91	231	—	—	—	—	—
U	92	—	—	—	0,85	9,0	—
Np	93	—	—	—	—	—	—
Am	94	—	—	—	—	—	—

Таблица 2 (VI)

Поглощение нейтронов различными элементами

Элемент	Атомный номер	Сечение истинного поглощения $\sigma \cdot 10^{-24}$ , см <sup>2</sup>	Массовый коэф. поглощения $\mu/Q$ , см <sup>2</sup> /г	Линейный коэф. поглощения твердого элемента $\mu$ , см <sup>-1</sup>
H <sup>1</sup>	1	0,19	0,11	—
H <sup>2</sup>	1	0,0005	0,0001	—
He	2	—	—	—
Li	3	40	3,5	1,87
Li <sup>6</sup>	3	570	49	26
Li <sup>7</sup>	3	—	—	—
Be	4	0,005	0,0003	0,0005
B	5	430	24	60
C	6	0,003	0,00015	0,0005
N	7	1,1	0,048	—
O	8	0,0001	0,00001	—
F	9	0,006	0,0002	—
Ne	10	0,2	0,006	—
Na	11	0,28	0,007	0,007
Mg	12	0,04	0,001	0,0017
Al	13	0,13	0,003	0,008
Si	14	0,06	0,002	0,004
P	15	0,09	0,002	0,004
S	16	0,28	0,0055	0,011
Cl	17	19,5	0,33	—
Ar	18	0,4	0,006	—
K	19	1,2	0,018	0,016
Ca	20	0,25	0,0037	0,0057
Sc	21	19	0,25	0,75
Ti	22	3,5	0,044	0,20
V	23	2,8	0,033	0,20
Cr	24	1,8	0,021	0,15
Mn	25	7,6	0,083	0,60
Fe	26	1,4	0,015	0,12
Co	27	21	0,21	1,87
Ni	28	2,7	0,028	0,25
Cu	29	2,2	0,021	0,19
Zn	30	0,6	0,0055	0,039
Ga	31	1,8	0,015	0,089
Ge	32	1,3	0,011	0,058
As	33	2,5	0,020	0,12
Se	34	7,4	0,056	0,27
Br	35	3,8	0,029	—
Kr	36	18	0,13	—
Rb	37	0,42	0,003	0,0044
Sr	38	0,7	0,005	0,012
Y	39	0,83	0,006	0,031
Zr	40	0,10	0,0006	0,0041
Nb	41	0,63	0,004	0,034
Mo	42	1,4	0,009	0,08
Tc	43	—	—	—
Ru	44	1,5	0,009	0,10
Rh	45	90	0,53	6,6
Pd	46	4,0	0,023	0,28
Ag	47	36	0,20	2,0
Cd	48	2650	14	121
In	49	115	0,6	4,4
Sn	50	0,35	0,002	0,011
Sb	51	3,2	0,016	0,10
Te	52	2,7	0,013	0,081
J	53	3,7	0,018	0,09
Xe	54	18	0,083	—
Cs	55	17	0,077	0,15

Продолжение табл. 2 (VI<sub>1</sub>)

Элемент	Атомный номер	Сечение истинного поглощения $\sigma \cdot 10^{-24}$ , см <sup>2</sup>	Массовый коэф. поглощения $\mu/\rho$ , см <sup>2</sup> /г	Линейный коэф. поглощения твердого элемента $\mu$ , см <sup>-1</sup>
Ba	56	0,6	0,0027	0,010
La	57	5,3	0,023	0,14
Ce	58	0,48	0,0021	0,015
Pr	59	6,7	0,029	0,19
Nd	60	26	0,11	0,75
Pm	61	—	—	—
Sm	62	11,700	47	360
Eu	63	1,600	6	—
Gd	64	19,200	73	—
Tb	65	26	0,09	—
Dy	66	535	2,0	—
Ho	67	40	0,15	—
Er	68	100	0,36	—
Tm	69	71	0,25	—
Yb	70	22	0,076	—
Lu	71	65	0,22	—
Hf	72	61	0,20	2,7
Ta	73	13	0,044	0,73
W	74	11	0,036	0,70
Re	75	50	0,16	3,3
Os	76	9	0,028	0,63
Ir	77	260	0,80	18
Pt	78	5	0,02	0,36
Au	79	57	0,17	3,3
Hg	80	210	0,63	8,4
Tl	81	2,0	0,006	0,07
Pb	82	0,1	0,0003	0,003
Bi	83	0,02	0,00006	0,0006
Po	84	—	—	—
At	85	—	—	—
Rn	86	—	—	—
Fr	87	—	—	—
Ra	88	—	—	—
Ac	89	300	0,79	—
Th	90	4,1	0,01	—
Pa	91	—	—	—
U	92	2,1	0,005	0,09

число). Для подавляющего числа случаев это удовлетворяется в  $b$  является действительной величиной. Однако имеется ряд случаев, для которых написанное неравенство не выполняется. Это происходит за счет большого увеличения  $\sigma_a$  (причем нас не интересует, за счет какого именно процесса это происходит). При рассеянии происходит дополнительный сдвиг фаз  $\phi$ , существенно изменяющий многие соотношения структурного анализа. Так, при этом нарушается известный закон Фриделя: отражения от разных сторон одной и той же кристаллографической плоскости (в отсутствие у кристалла центра симметрии) становятся разными по интенсивности. Подобными измерениями Питерсон и Смит<sup>93</sup> определены величины действительных и мнимых частей амплитуд рассеяния ядер  $\text{Cd}^{113}$ ,  $\text{Li}^6$ ,  $\text{B}$  ( $\lambda = 1,075 \text{ \AA}$ ) (они внесены в табл. 2). Существенно, что  $\beta$  сильно зависит от длины волны нейтронов: так, для  $\text{Cd}$  при  $\lambda = 0,68 \text{ \AA}$   $b = (0,72 + i \cdot 0,66) \cdot 10^{-12} \text{ см}$ . Возможны случаи, когда мнимая часть будет больше действительной, и сдвиг фаз при этом достигает существенных значений.

Аномальное рассеяние в рентгенографии хорошо известно. Предложен и развивается метод структурного анализа, использующий подобное явление для целей прямого определения абсолютных конфигураций нецентросимметричных молекул. Несмотря на то, что в основе лежат два совершенно различных явления, это сходство дает основание считать, что аномальное рассеяние нейтронов также может быть использовано в основе метода прямого определения кристаллической структуры. Это тем более ценно, что перечень ядер, «аномальных» с точки зрения нейтронов, не имеет ничего общего с рядом рентгеновски-аномальных (тяжелых) атомов (и поэтому дополняет).

Как и в первом издании, магнитному рассеянию нейтронов и результатам соответствующих исследований посвящено несколько глав. В первой из них, гл. VI, изложены основные принципы магнитного рассеяния. Глава существенно пополнена: это касается связи формфактора с электронной структурой атомов, эффектов экстинкции при магнитном рассеянии и рассеяния на геликоидальных структурах.

Связь формфакторов (рассеяния рентгеновских лучей и магнитного рассеяния нейтронов) с электронным строением атомов является чрезвычайно интересным явлением, использование которого позволяет получить исключительно ценные сведения относительно распределения электронов по энергетическим уровням атомов. Одним из наиболее существенных вопросов современной теории ферромагнетизма является изучение функции распределения электронов в кристалле, причем именно тех электронов, которые определяют магнитное взаимодействие. Как раз эти электроны обуславливают магнитное рассеяние нейтронов. Поэтому анализ формфактора магнитного рассеяния нейтронов позволяет воспроизвести распределение интересующей нас электронной плотности в атоме и в кристалле. В книге существенно пополнены сведения о последних измерениях формфакторов некоторых магнитных атомов — железа, марганца. Особый интерес представляет вопрос о происхождении магнитного момента у ионов редкоземельных металлов, а также актинидов. В главу включены результаты исследования вклада орбиты в магнитный момент ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Показано, что магнитный момент орбиты в этих случаях полностью включается в момент иона, при этом «орбитальная часть» формфактора медленнее спадает с увеличением угла рассеяния, чем «спиновая». Интересным является также результат работ по  $\text{UH}_2$ : показано, что в магнитный момент  $\text{U}^{3+}$  вклад осуществляют 5f-электроны, а не 6d.

Надо отметить, что подобного рода работы в последнее время (даже за период после написания Байконом второго издания книги) существенно продвинуты: их результаты были представлены на конференции по магнетизму и кристаллографии в Киото в 1961 г. (см. J. Phys. Soc. Japan 17, Supl. B 1, 2, 3 (1962)).

Вопрос учета первичной и вторичной экстинкции является одним из самых сложных в структурном анализе. При наличии магнитного рассеяния вопрос еще больше осложняется. Раздел в книге, посвященный этому вопросу, базируется почти всецело на работах Гамильтона, который рассмотрел влияние экстинкции на магнитное рассеяние. Это сделано им путем анализа двух случаев взаимной ориентации магнитных моментов атомов и нейтронов, для которых записаны индивидуальные структурные факторы  $F_+$  и  $F_-$ . Показано, что в большинстве случаев более подвержены экстинкции смешанные рефлексы, чем чисто ядерные или магнитные. В намагнитченных образцах или в антиферромагнетиках роль вторичной экстинкции незначительна\*); в этом случае эффект первичной (магнитной) экстинкции может быть выделен в чистом виде.

Надо отметить, что возможность практического учета экстинкции пока очень ограничена, несмотря на то, что теоретически этот вопрос в какой-то мере разрабатывается. Это приводит к тому, что эксперименты с монокристаллами, дающие значительно больше информации о магнитной структуре, чем с порошкообразными образцами, к сожалению, поддаются количественной обработке труднее, чем последние; к количественным результатам в этом случае необходимо подходить с осторожностью.

\*) Имеется в виду экстинкция при магнитном рассеянии.

Специальный раздел этой главы посвящен исследованию геликоидальных магнитных структур. Обычные формулы интенсивности магнитных отражений распространены на случай произвольной ориентации магнитных моментов. Обычная структурная амплитуда магнитного рассеяния принимает вид

$$F_{\text{магн}} = qF_{\text{магн}} = -\frac{e^2\gamma}{mc^2} \sum_n S_p f e^{i\tau p_n},$$

где  $S_p$  — проекция спина на отражающую плоскость,  $f$  — формфактор магнитного рассеяния,

$$\tau p_n = 2\pi \left( h \frac{x_n}{a} + k \frac{y_n}{b} + l \frac{z_n}{c} \right),$$

остальные значения общеприняты.

Глава VII — новая по отношению к первому изданию, содержащая основные принципы неупругого взаимодействия медленных нейтронов с кристаллами, целиком приведена выше. Эта глава завершает первый раздел книги, в котором изложены основные принципы взаимодействия медленных нейтронов с кристаллами. Последующие главы излагают основные результаты, полученные с помощью метода дифракции нейтронов.

Глава VIII, посвященная определению положения в кристаллах легких атомов, сохранена по форме и несколько расширена по объему. Это касается в первую очередь результатов исследования окислов, гидридов, нитридов и др. тяжелых элементов — урана, тория, редкоземельных элементов. Интересной является работа Андресена<sup>6</sup>, по исследованию  $U_3O_8$ : автором показано, что состав этого окисла соответствует  $2U^{5+} + 1U^6$ , а не  $1U^{4+} + 2U^{6+}$ , как это предполагалось ранее Захариасеном на основе рентгенографических исследований. Надо отметить, однако, что этот раздел главы подан в очень сжатой форме и практически содержит не результаты работ, а лишь библиографический материал.

Глава IX (новая) посвящена изложению результатов нейтроноструктурных работ водород-содержащих соединений (органических молекул, кристаллогидратов и др.) и приведена выше целиком.

В главе X приведены результаты работ по исследованию соединений, содержащих близкие по порядковому номеру элементы (неразличимые рентгенографически). Эта глава немного обновлена, особенно в отношении исследования шпинельных структур. Отмечаются возможности нейтронографического исследования упорядочения в  $\sigma$ -фазах систем переходных металлов.

Последующие две главы, XI и XII (новая), посвящены исследованию магнитных структур: металлов (гл. XI) и химических соединений (гл. XII). Это как раз те области, в которых нейтронография дала наиболее ценные и принципиально новые сведения. Это касается в первую очередь химических соединений с особыми магнитными свойствами: интерес к ним определяется не только теоретическими соображениями, но и возможностью их практического использования. В этом отношении магнитная нейтронография является частью методов, определивших успехи в области физики твердого тела последних лет.

Глава XI также существенно пополнена. Это касается изложения результатов магнитной структуры металлических хрома и марганца, но в большей степени диффузного рассеяния неупорядоченными ферромагнитными сплавами. Основанный на этом метод определения парциальных магнитных моментов хотя и требует длительных измерений и приложения к образцу магнитного поля, но в отношении всего остального (точности определения углового положения, разрешения и др.) является относительно простым и удобным. Измерению подвергается величина

$$d\sigma = \frac{2}{3} n (1-n) (p_1 - p_2)^2$$

(где  $n$  и  $(1-n)$  — атомные концентрации сплава,  $p_1$  и  $p_2$  — амплитуды магнитного рассеяния каждого сорта атомов), которая представляет собой фон диффузного магнитного рассеяния нейтронов. Из этих измерений определяется величина  $(\mu_1 - \mu_2)^2$ ; вместе со средним  $\mu_{\text{ср}}$ , определяемым из макроскопических магнитных измерений, это дает возможность найти величины  $\mu_1$  и  $\mu_2$  по отдельности (с точностью до двух вариантов). Подобные исследования проиллюстрированы в книге работой Шэлла и др. по исследованию сплавов Fe—Cr. Из них могут быть сделаны определенные выводы о влиянии одного атома на магнитные свойства другого (и наоборот), что связывается обычно с их электронным строением.

Первоначально интерес к магнитному строению редкоземельных металлов вызывался тем, что их магнитный момент определяется  $4f$ -электронами, лежащими в глубинных слоях электронного облака, и благодаря относительно большому их числу является большим по величине. Исследования показали, однако, что магнитное упоря-

дочение представляет не меньший интерес. Было установлено, что при понижении температуры у гексагональных Tb, Dy, Ho, Er и Tm наблюдается два магнитных перехода: из пара- в антиферромагнитное, а затем в ферромагнитное состояние. Антиферромагнитная структура большинства металлов является геликоидальной, причем характер геликоидов у разных металлов разный; при изменении температуры он также меняется. Ферромагнетизм некоторых из этих металлов определяется также не просто параллельным расположением спинов, а геликоидами зонтичного характера с результирующим ненулевым моментом вдоль одной из осей.

Все эти выводы являются результатом самых последних лет и поэтому в книге изложены кратко. Более подробно они были приведены в материалах конференции в Киото (см. ссылку выше).

Автор отмечает, что среди антиферромагнитных сплавов, исследованных до настоящего времени, большинство составляют сплавы марганца. Для этого имеются две причины: относительно большой магнитный момент атома Mn, который дает интенсивное магнитное рассеяние, и то разнообразие магнитных свойств, которые проявляют атомы марганца в зависимости от межатомных расстояний, атомного окружения и других факторов. Действительно, сплавы марганца являются идеально антиферромагнитными (например, сплавы MnCu, AuMn, MnBi, MnAs, NiMn и др.), антиферромагнитными с геликоидальной структурой (MnAu<sub>2</sub>, на примере которого впервые была обнаружена подобная магнитная спираль), ферромагнитными (например, Mn<sub>2</sub>Sb), а также ферромагнитными. На примере тетрагонального сплава Cu<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.85</sub> самим автором книги было показано влияние механического напряжения на магнитную анизотропию этого сплава. Величина магнитного момента атома марганца в зависимости от указанных факторов колеблется в значительных пределах: от двух до четырех и выше магнетонов Бора.

В главу XIV, посвященную малоугловому рассеянию, включен раздел о рассеянии железом вблизи точки Кюри. Гершем, Шэллом и Уилкинсоном<sup>60</sup> исследовано рассеяние поликристаллическим образцом Fe в интервале температур от комнатной до 800° C на угол 1'15". Ими установлено, что при температуре, близкой к T<sub>C</sub>, рассеяние резко возрастает и проходит через максимум. Это связывается с разрушением дальнего магнитного порядка и образованием небольших областей (размером 15—20 Å) ближнего порядка. Приложение магнитного поля к образцу вдоль вектора рассеяния (с целью подавления магнитного рассеяния) не влияет на экспериментальную картину; это объясняется авторами тем, что области ближнего порядка в отличие от статических доменов имеют динамический характер.

В новом издании материал по нейтронографическому исследованию жидкостей и газов выделен в отдельную главу (XV). Преимущества нейтронографии в этом случае сводятся к тому, что независимая от угла амплитуда рассеяния позволяет промерить интенсивность рассеяния до больших углов, чем с рентгеновскими лучами, и получить соответственно лучшее разрешение. Автор цитирует ряд работ Ханшоу<sup>61-63</sup> по нейтронографическому исследованию ряда жидкостей — молекулярных (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и др.) и атомарных (He, Ar и др.). Интересным в отношении жидкого кислорода является результат измерения числа ближайших соседей: 1,5. Это говорит о том, что степень ассоциации больше двух, т. е. среди молекул кислорода наряду с обычными O<sub>2</sub> встречаются также O<sub>3</sub> и даже O<sub>4</sub>.

Исследование конденсированного гелия затруднено вследствие того, что для этой жидкости из-за сильных нулевых колебаний (сильно возрастающего температурного фактора) резко возрастает диффузное тепловое рассеяние. В связи с этим кривая радиального распределения характеризуется слабым разрешением. Тем не менее удалось показать, что в жидком He при температуре 2° K каждый атом имеет в среднем восемь ближайших соседей на расстоянии 3,7 Å. Понижение плотности He при повышении температуры до 5,04° K в 1,54 раза связывается не столько с увеличением межатомного расстояния до 3,9 Å, сколько со снижением среднего числа ближайших соседей. Аналогичные исследования жидких аргона и неона показало, что число ближайших соседей и для этих элементов близко к 8 (8,3 и 8,8) на расстояниях 3,05 и 2,45 Å соответственно.

Исследование расплавов щелочных элементов показало, что координационное число при плавлении во всех случаях возрастает до 9—9,5, а межатомные расстояния (в Å) возрастают по мере увеличения порядкового номера (3,15 — Li, 3,82 — Na, 4,64 — K, 4,97 — Rb, 5,31 — Cs). Интересные результаты были получены Шарра, Петцем и Кру (см. 104) при исследовании сплавов Pb—Bi. Добавление такого аномального металла как Bi в количестве до 60% к «типичному» металлу Pb не влияет на его нормальное поведение: координационное число в жидком сплаве сохраняется равным 12. Затем дальнейшее увеличение содержания Bi резко снижает его до 7,7 (в чистом Bi). Межатомные расстояния остаются примерно одинаковыми (3,40—3,36 Å).

Леви и др.<sup>73</sup> предпринял исследование некоторых расплавов ионных соединений: LiCl (на примере Li<sup>7</sup>Cl), KCl и CsBr. Интересно отметить, что «пик» Li—Cl в этом случае имеет отрицательное значение (минимум на кривой радиального распределения)

в соответствии с отрицательной амплитудой рассеяния  $\text{Li}^7$ . Координационное число в этих солях ( $3,5 \div 4$ ) намного меньше найденного в металлах.

В числе остальных применений нейтронографии, собранных в гл. XVI, следует отметить два момента. Применение нейтронов позволило распространить дифракционные методы определения текстур на сильно поглощающие рентгеновские лучи металлы, такие, как уран. Использование длинноволновых нейтронов позволило применить метод рассеяния для определения числа дефектов в материалах, в частности, подвергнутых облучению. Это было проиллюстрировано Анталом, Вейссом и Динесом<sup>7</sup> на примере графита. Ими было получено исключительно хорошее соответствие экспериментально определенного числа дефектов с рассчитанным теоретически по теории Зейца.

Этим заканчивается книга.

Р. П. Озеров

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Алиханов, ЖЭТФ 36, 1690 (1959).
2. Р. А. Алиханов, J. Phys. Soc. Japan, 17, Supl. B-3, 58 (1962).
3. P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950).
4. P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 705 (1950).
5. A. F. Andresen, Acta Cryst, 10, 107 (1957).
6. A. F. Andresen, Acta Cryst, 11, 107 (1958).
7. J. J. Antal и др., Phys. Rev. 99, 1081 (1955).
8. M. Atoji and R. E. Rundle, J. Chem. Phys. 29, 1306 (1958).
9. M. Atoji and D. E. Williams, J. Chem. Phys. 31, 329 (1959).
10. G. E. Bacon and N. A. Curry, Proc. Roy. Soc. A266, 95 (1962).
11. G. E. Bacon and N. A. Curry, Proc. Roy. Soc. A235, 552 (1956).
- 11a. G. E. Bacon and N. A. Curry, Acta Cryst. 10, 524 (1957); 13, 717 (1960).
12. G. E. Bacon and N. A. Curry, Acta Cryst. 13, 10 (1960).
13. G. E. Bacon and W. E. Gardner, Proc. Roy. Soc. A246, 78 (1958).
- 13a. G. E. Bacon, F. F. Roberts, Acta Cryst. 6, 57 (1953).
14. Н. В. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова, Кристаллография 2, 315 (1957).
15. J. D. Bernal and H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. A151, 384 (1935).
16. F. Bitter, Phys. Rev. 54, 79 (1938).
17. H. Bizette, J. phys. et radium 12, 161 (1951).
18. H. Bizette, C. F. Squire and B. Tsai, Compt. rend. 207, 449 (1938).
19. F. Bloch, Z. Phys. 61, 206 (1930).
- 19a. B. N. Brockhouse, J. Chem. Phys. 21, 961 (1953).
20. B. N. Brockhouse, Phys. Rev. 99, 601 (1955).
21. B. N. Brockhouse, Phys. Rev. 106, 859 (1957).
22. B. N. Brockhouse, Bull. Amer. Phys. Soc. 3, 233 (1958).
23. B. N. Brockhouse and D. G. Hurst, Phys. Rev. 88, 542 (1952).
24. B. N. Brockhouse and A. J. Stewart, Rev. Mod. Phys. 30, 236 (1958).
25. B. N. Brockhouse and P. K. Iyengar, Phys. Rev. 111, 747 (1958).
- 25a. B. Buras and D. O'Connor, Nukleonika 4, 119 (1959).
26. W. R. Busing and H. A. Levy, J. Chem. Phys. 26, 563 (1957).
27. W. R. Busing and H. A. Levy, Acta Cryst. 11, 798 (1958).
28. J. W. Cable, M. K. Wilkinson and E. O. Wollan, Phys. Rev. 118, 950 (1960).
29. R. Candlin, Acta Cryst. 9, 545 (1956).
30. R. S. Carter, H. Palevsky and D. J. Hughes, Phys. Rev. 106, 1168 (1957).
31. J. M. Cassels, Proc. Roy. Soc. A208, 527 (1951).
- 31a. L. M. Corliss, J. M. Hastings, F. G. Brockman, Phys. Rev. 90, 1013 (1953).
32. L. M. Corliss, N. Elliott and J. M. Hastings, Phys. Rev. 104, 924 (1956).
33. L. M. Corliss, N. Elliott and J. M. Hastings, Phys. Rev. 117, 929 (1960).
34. L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings and R. L. Sass, Phys. Rev. 122, 1402 (1961).
35. H. Dachs, Z. Kristallogr. 112, S. 60 (1959).
36. G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliott and J. M. Hastings, Phys. Rev. 112, 1917 (1958).
37. P. A. Egelstaff, Nature 168, 290 (1951).



38. C. M. Eisenhauer, I. Pelah, D. J. Hughes and H. Palevsky, *Phys. Rev.* **109**, 1046 (1958).
39. R. J. Elliott and R. D. Lowde, *Proc. Roy. Soc.* **A230**, 46 (1955).
40. B. J. Elliott and W. Marshall, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 75 (1958).
41. R. A. Erickson, Thesis (Agricultural and Mechanical College of Texas, 1952).
42. R. A. Erickson, *Phys. Rev.* **90**, 779 (1953).
43. M. Ericson, P. G. de Gennes, A. Herpin, B. Jacrot and P. Meriel, *J. phys. et radium* **19**, 617 (1958).
44. F. J. Ewing, *J. Chem. Phys.* **3**, 203 (1935).
45. B. C. Frazer, *Phys. Rev.* **112**, 751 (1958).
46. P. O. Froman, *Ark. Fys.* **4**, 191 (1952).
47. P. O. Froman, *Ark. Fys.* **5**, 53 (1952).
48. B. S. Garrett, Oak Ridge National Laboratory Report, № 1745 (1954).
49. H. A. Gersch and W. C. Koehler, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 180 (1958).
50. H. A. Gersch, C. G. Shull and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **103**, 525 (1956).
51. J. A. Goedkoop and T. Riste, *Nature* **185**, 450 (1960).
52. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
53. O. Halpern and M. N. Johnson, *Phys. Rev.* **55**, 898 (1939).
54. W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* **11**, 585 (1958).
55. W. C. Hamilton, *Phys. Rev.* **110**, 1050 (1958).
56. J. M. Hastings and L. M. Corliss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 114 (1953).
57. J. M. Hastings and L. M. Corliss, *Phys. Rev.* **102**, 1460 (1956).
58. J. M. Hastings and L. M. Corliss, *Phys. Rev.* **104**, 328 (1956).
59. J. M. Hastings and L. M. Corliss, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Supl. B-3, 43 (1962).
60. J. M. Hastings, N. Elliott and L. M. Corliss, *Phys. Rev.* **115**, 13 (1959).
61. D. G. Henshaw, *Phys. Rev.* **105**, 976 (1957).
62. D. G. Henshaw, *Phys. Rev.* **111**, 1470 (1958).
63. D. G. Henshaw, *Phys. Rev.* **109**, 328 (1958).
64. M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock and G. J. Westland, *Acta Cryst.* **10**, 63 (1957).
65. J. Hvoslef, *Acta Cryst.* **11**, 383 (1958).
66. F. A. Johnson and J. M. Lock, *Proc. Phys. Soc.* **72**, 914 (1958).
67. H. Kaplan, *Phys. Rev.* **86**, 121 (1952).
68. T. A. Kaplan, *Phys. Rev.* **109**, 782 (1958).
69. W. C. Koehler, M. K. Wilkinson, J. M. Cable and E. O. Wollan, *J. phys. et radium* **20**, 180 (1959).
70. W. C. Koehler and E. O. Wollan, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
71. W. C. Koehler, E. O. Wollan and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **118**, 58, (1960).
72. H. A. Levy, Conference on Crystal Physics. M. I. T. Cambridge (1957).
73. H. A. Levy и др., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **79**, 762 (1960).
74. Yin-Yuan Li, *Phys. Rev.* **80**, 457 (1950).
75. Yin-Yuan Li, *Phys. Rev.* **100**, 627 (1955).
76. G. C. E. Low and R. F. Dyer, Symposium on Inelastic Scattering, I. A. E. A., Vienna (1960), стр. 179.
77. R. D. Lowde, *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 857 (1952).
78. R. D. Lowde, *Proc. Roy. Soc.* **A221**, 206 (1954).
79. R. D. Lowde, *Proc. Roy. Soc.* **A235**, 305 (1956).
80. R. D. Lowde, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 69 (1958).
81. R. D. Lowde, *J. Nuclear Energy, A. Reactor Science* **11**, 69 (1960).
82. A. W. McReynolds and T. Riste, *Phys. Rev.* **95**, 1161 (1954).
83. T. Nagamija and K. Motizuki, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 89 (1958).
84. S. Mijsake и др., *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Supl. B-2, 358 (1962).
85. R. Nathans, M. T. Pigott and C. G. Shull, *J. Phys. Chem Solids* **6**, 38 (1958).
86. L. Neel, *Ann. Phys.* **17**, 64 (1932).
87. L. Neel, *Ann. Phys.* **5**, 256 (1936).
88. L. Neel, *Ann. Phys.* **3**, 137 (1948).
- 88a. L. Neel, *Ann. Phys.* **4**, 249 (1949).
89. H. Palevsky and D. J. Hughes, *Phys. Rev.* **92**, 202 (1953).
90. L. Pauling and J. Sherman, *Z. Kristallogr.* **81**, 1 (1932).
91. S. W. Peterson and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **26**, 563 (1957).
92. S. W. Peterson and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **29**, 948 (1958).
93. S. W. Peterson, H. G. Smith, *J. Phys. Japan*, **17**, Supl. B-2, 335 (1962).
94. G. Placzek and L. Van Hove, *Phys. Rev.* **93**, 1207 (1954).
95. E. Prince, *Acta Cryst.* **10**, 554 (1957).

96. E. Prince and R. G. Trouting, *Acta Cryst.* **9**, 1025 (1956).  
97. T. Riste, K. Blinowski and J. Janik, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 153 (1959).  
98. B. W. Roberts, *Phys. Rev.* **91**, 435 (1953); **104**, 607 (1956).  
99. J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. A* **157**, 79 (1936).  
100. W. L. Roth, *Phys. Rev.* **110**, 1333 (1958).  
101. W. L. Roth, *Phys. Rev.* **111**, 722 (1958).  
102. W. L. Roth, *J. Appl. Phys.* **31**, 2000 (1960).  
103. R. Schlapp and W. G. Pennee, *Phys. Rev.* **42**, 666 (1932).  
104. P. C. Sharrah, *J. Chem. Phys.* **32**, 241 (1960).  
105. G. Shirane, S. J. Pickart and Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 1352 (1959).  
105a. G. Shirane, *Acta Cryst.* **12**, 282 (1959).  
106. G. Shirane, S. J. Pickart, R. Nathans and Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 35 (1959).  
106a. C. G. Shull, E. O. Wollan, *Nucleonics* **3**, 17 (1948).  
107. C. G. Shull and J. S. Smart, *Phys. Rev.* **76**, 1256 (1949).  
107a. C. G. Shull, E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **84**, 912 (1951).  
108. C. G. Shull, W. A. Strauser and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).  
108a. C. G. Shull and F. O. Wollan, *Solid State Physics*, vol. 2, Academic Press, 1956.  
109. J. G. Sime and S. C. Abrahams, *Acta Cryst.* **13**, 1 (1960).  
110. G. L. Squires, *Proc. Roy. Soc. A* **212**, 192 (1952).  
111. G. L. Squires, *Proc. Phys. Soc. A* **67**, 248 (1954).  
112. G. L. Squires, *Phys. Rev.* **103**, 304 (1956).  
113. A. T. Stewart and B. N. Brockhouse, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 250 (1958).  
114. W. J. Takei, G. Shirane and B. C. Frazer, *Phys. Rev.* **119**, 122 (1960).  
115. S. Tamor, Private communication to Erickson (1952).  
116. E. A. Tarep, *Soviet Phys. Cryst.* **3**, 341 (1958).  
117. N. C. Tombs and H. P. Rooksby, *Nature* **165**, 442 (1950).  
118. L. Van Hove, *Phys. Rev.* **93**, 268 (1954).  
119. J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, London, Oxford Univ. Press, 1932, стр. 282—310.  
120. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **55**, 924 (1939).  
121. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **9**, 85 (1941).  
122. E. J. W. Verwey, P. W. Haaymann and F. G. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).  
123. E. J. Verwey and E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.* **15**, 174 (1947).  
124. I. Waller and P. O. Froman, *Ark. Fys.* **4**, 183 (1952).  
125. S. P. Wang, C. G. Shull, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, Supl. B-2, 340 (1962).  
126. G. W. Wiener and J. A. Berger, *J. Metals* **7**, 360 (1955).  
127. M. K. Wilkinson, J. W. Cable, E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **113**, 497 (1959).  
128. M. K. Wilkinson, H. R. Child, J. W. Cable, E. O. Wollan and W. C. Koehler, *J. Appl. Phys.* **31**, 3588 (1960).  
129. M. K. Wilkinson and C. G. Shull, *Phys. Rev.* **103** (1956).  
130. M. K. Wilkinson, E. O. Wollan, H. R. Child and J. W. Cable, *Phys. Rev.* **121**, 74 (1961).  
131. B. T. M. Willis, *Acta Cryst.* **13**, 763 (1960).  
132. B. T. M. Willis, *Acta Cryst.* **13**, 1088 (1960).  
133. E. O. Wollan, H. R. Child, W. C. Koehler and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **112**, 1132 (1958).  
134. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).  
135. E. O. Wollan, W. C. Koehler and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **110**, 638 (1958).  
136. J. E. Worsham, H. A. Levy and S. W. Peterson, *Acta Cryst.* **10**, 319 (1957).  
137. Y. Yafet and C. Kittel, *Phys. Rev.* **87**, 290 (1952).  
138. A. Yoshimori, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 807 (1959).  
139. C. Zener, *Phys. Rev.* **85**, 324 (1952).
-