

- [14] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau et al., *J. de Phys.*, **49**(1988), C8 669.
- [15] R. W. Mc Callum, A. M. Kadin, G. B. Clemente et al., *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 3577.
- [16] G. C. Hadjipanayis and W. Gong, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 5559.
- [17] A. Manaf, R. Buckley and H. A. Davies, *J. Magn. Mater.*, **128**(1993), 302.
- [18] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P. Z. Zhang et al., *J. Magn. Mater.*, **128**(1993), 307.
- [19] J. M. Yao, T. S. Chin, and S. K. Chen, Preprint of Paper at 6th Joint MMM INTERMAG94; T. Y. Chu, T. S. Chin, J. M. Yao et al., *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 6834.

信息论在粉末衍射结构分析中的应用——最大熵方法*

饶 光 辉

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘 要 从粉末衍射数据直接测定晶体结构, 是材料科学和晶体学研究的热门课题之一. 文章介绍了粉末衍射结构分析的最大熵法. 最大熵法是基于信息论的最大熵原理和最大似然原理的一种方法. 由于其独特的优点, 最大熵法是最有前景的粉末衍射结构分析方法之一.

关键词 晶体结构, 粉末衍射, 最大熵法

Abstract A brief introduction is given to the maximum entropy method (MEM), which is based upon the maximum entropy principle and maximum likelihood principle in information theory. Due to its special characteristics MEM is one of the most promising methods for ab initio structure determination from powder diffraction data, which is one of the most challenging subjects of materials research and crystallography today.

Key words crystal structure, powder diffraction, maximum entropy method

1 引言

物质的晶体结构指的是组成物质的原子在三维空间的分布. 物质的晶体结构与其物理、化学性能密切相关. 物质的宏观性能取决于其微观结构. 对物质晶体结构的了解, 有助于在物质内部微观结构的基础上, 阐明物质各种性能的机制, 为改善材料性能及探索新材料提供科学依据. 物质晶体结构的研究一直是材料科学及凝聚态物理研究的重要组成部分.

在一般情况下, 晶体结构的测定主要是用单晶结构分析方法. 然而, 随着计算技术的发展和计算机的广泛应用, 以及实验条件和手段(转靶、同步辐射 X 射线光源, 飞行时间中子衍射

等)的进一步改善, 粉末衍射数据的质量(衍射强度、分辨率等)大为提高, 利用粉末衍射方法进行复杂晶体结构的测定正逐渐成为可能, 已成为国际材料科学和晶体学研究的热点课题之一.

本文将简要介绍近几年发展起来的粉末衍射结构分析最大熵法(maximum entropy method). 最大熵法综合应用了信息论中的最大熵原理及概率论中的最大似然原理, 特别适用于处理分辨率低、完备性较差的粉末衍射数据, 是粉末衍射结构分析方法中较有前途的一种方法.

* 1995年10月11日收到初稿, 1995年12月28日收到修改稿.

2 粉末衍射法的重要性及主要困难

利用全自动衍射仪收集衍射数据,目前单晶结构分析方法已相当成熟.对于含多达100个非氢原子的化合物单晶,大部分可用单晶衍射方法确定其晶体结构.若能获得优质单晶,则结构分析工作现在可认为是一项常规的工作.

然而,合乎单晶结构分析用的单晶常常难以获得,且所发现的新材料常常是先获得多晶样品,依靠单晶衍射进行结构测定,显然不能适应新材料研究的激烈竞争的状况.粉末衍射法仍是晶体结构测定的重要手段之一.使粉末衍射法能象单晶结构分析那样,成为一种常规的结构分析手段,从粉末衍射图谱较快捷地确定新材料的晶体结构,是材料科学家梦寐以求的愿望.

传统的粉末衍射晶体结构分析是用尝试法.这种方法对于测定比较简单的晶体结构是有效的,但需要较多的经验,且比较费时.对于对称性较低的复杂化合物的晶体结构(在不对称单胞中原子数大于10,且占据一般位置),用尝试法就变得非常困难,难以奏效.

粉末衍射晶体结构分析的主要困难,是由于衍射峰的严重重叠,使得无法精确确定每一衍射的强度和位置.粉末衍射法实质上是将三维倒易点阵投影成一维衍射图谱,因而从粉末衍射数据得到的三维点阵的信息大大减少.衍射峰的严重重叠给晶体结构测定的每一步骤都带来困难.粉末衍射峰的重叠主要来自两方面:晶体点群的对称性及衍射仪的分辨率.此外,由于粉末衍射线的强度在高角度衰减很快,而且衍射峰的重叠随 $(\sin \theta / \lambda)$ 的增大而更严重.因而,粉末衍射数据的分辨率一般大于 1.3 \AA ,往往达不到单晶结构分析方法所需要的数据要求.晶体学家 G. Sheldrick 指出:“若少于50%的可观测数据的分辨率在 $1.1 \sim 1.2 \text{ \AA}$ 之间,则很难用通常的直接法解出晶体结构”^[1].这就限制了已有的单晶结构分析方法在粉末衍射结构测定中的广泛应用.

尽管如此,人们仍很自然地想到利用分峰的手段,将粉末衍射数据还原为类单晶(single crystal-like)数据,然后用单晶结构分析方法确定晶体结构.这一策略确实获得极大成功,到目前为止,大部分的工作仍然是循着这一思路^[2,3].

应用单晶结构分析方法于粉末衍射结构测定,最关键也是最困难的是如何分离粉末衍射谱中的重叠峰,获得足够多高精度的衍射数据. Patterson 方法对强度数据的精度要求略为宽松.直接法的应用则需要较多高精度的数据.一般而言,用直接法测定晶体结构,所需强衍射($|E|$ 值较大)的数目为所需确定的原子数目的10~15倍,或为所需确定的原子参数数目的3~5倍.使用了负四重积的直接法,可更多地利用弱衍射($|E|$ 值不是很大)数据.

对于X射线粉末衍射,高角度衍射线的强度随 2θ 衰减很快,而且重叠程度增加,影响了高角度衍射峰的分离及衍射强度的精度,使得分峰后所获得的衍射数据在数量、精度和分辨率方面达不到应用单晶结构分析方法所需要的数据要求;另一方面,X射线粉末衍射峰的峰形比较复杂,对峰形的不对称性及择优取向等的影响的描述尚不令人满意,影响了分峰后获得的衍射强度的精度;而且,对完全重叠衍射峰(d 值相同)的分离,至今仍十分困难,这些都导致应用单晶结构分析方法于粉末衍射结构测定的失败.这时只好求助不需分峰处理的方法,尤其是计算机模拟法.处理这类问题的另一种方法是下面将介绍的最大熵法(MEM).最大熵法也无需对粉末衍射图谱分峰,求解结构过程比传统的尝试法更为客观,对衍射数据的要求比直接法宽松,因而在粉末衍射结构分析方面具有潜在的优越性.

3 最大熵法(maximum entropy method)

3.1 信息熵与最大熵原理

在数学、物理、工程技术和其他领域中,常常要根据所测量的数据和所给定的条件或假设

(以下统称为数据)来求解问题.在自然科学研究中,这种情况称为“逆问题”(inverse problem).但是,由于数据的不完全或有噪声,或既不完全又有噪声(在这里,“噪声”是广义的,测量数据与“真实”数据的任何偏差都称为噪声),常常导致这类“逆问题”成为数学上的不适定问题(ill-conditional problem),即所求的解在存在性、唯一性和稳定性方面存在不确定性.将所测量的数据看作是对解的某些了解(信息),则所求的解可认为是一种信息源.

1948年,Shannon在创立信息论时,找到一个唯一的量来量度信息源的不确定性^[4,5].这个量与热力学和统计力学中熵的数学形式和物理意义都相近,称为“信息熵”或“Shannon熵”.最大熵方法中的熵正是信息熵.

对一个离散信息源 X ,我们对信息源只有部分知识,即对我们而言信息源具有不确定性,可用分布概率 $\{p_i\}$ 来描述. p_i 为 X 取值 x_i 的概率,且 $\{p_i\}$ 为归一化的.如果要求量度信息源不确定性的量 H 满足以下三个条件,则 H 可以确定到只差一个常数.这三个条件是:

- (1) $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$ 是 $p_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 的连续函数;
- (2) 如果所有 p_i 相等, $p_i = 1/n$, 则 $H(1/n, \dots, 1/n)$ 是 n 的单调递增函数,即 H 随信息源的不确定度的增加而增加;
- (3) 满足可加性,即信息源的不确定度与实验步骤无关.

Shannon证明,满足上述条件的 H 具有唯一的形式:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_n) = -k \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i, \quad (1)$$

常数 k 取决于所用的单位,通常取 $k = 1$. (1)式所定义的量 H 称为信息熵,它是信息源不确定性的测度(不确定度).

连续信息源 X 的不确定度用概率密度 $p(x)$ (连续函数)来描述,信息熵定义为

$$H[p(x)] = - \int_{\nu} p(x) \ln p(x) dx. \quad (2)$$

最大熵原理:根据部分已知信息来推断信

息源时,应用具有最大熵的概率分布 $\{p_i\}$ 或 $p(x)$ 来描述.

对于前述的逆问题,最大熵原理指出:在所有的可行(可能)解中,应该选择其熵最大的解.

最大熵方法获得的解符合“第一原理”,即在数据不完全的情况下,解必须和已知数据吻合,而又必须对未知的部分作最少的假定,即对数据的外推或内插采取最超然的(maximally noncommittal)态度.求解的过程可以认为是从已知数据中提取信息的过程.信息来自两部分:一是已知数据,二是由于数据不完全而不得不对未知部分所作的假定.这种假定相当于人为地“添加”了一些信息(不管是真是假).最大熵解仅仅依赖客观的信息(测量数据),而最大限度地屏弃人为添加的信息(假设).在与客观信息吻合的条件下,允许获得的解具有最大的不确定度(最大熵).因此,是最超然、最客观(least-biased)的解.

与热力学熵一样,信息源的不确定度(信息熵)也是相对的.人们常取零假设(其最大熵解对应于均匀概率分布)作为基准,则信息熵又可定义为

$$S(p_1, p_2, \dots, p_n) = - \sum_{i=1}^n p_i \ln(p_i / m_i); \quad (3)$$

对连续信息源,

$$S[p(x)] = - \int_{\nu} p(x) \ln[p(x) / m(x)] dx. \quad (4)$$

在(3)式中, $m_i = 1/n$,而在(4)式中, $m(x) = 1/\nu$.若对解的性质有所了解(即所谓“先验知识”),则 $m(x)$ 取为先验概率分布.

应用最大熵法于实际问题,关键是建立该问题所相应的合宜的最大熵问题.这里“合宜”,指的是要考虑解的存在性、唯一性和稳定性.所谓最大熵问题就是在已知信息的约束下,求信息熵[(1)式或(2)式]的最大值.

3.2 晶体结构分析中的最大熵问题

X射线晶体结构分析是一种典型的逆问题,即从X射线衍射数据构造三维的晶体结

构.80年代初,最大熵方法被用于X射线单晶衍射结构分析. Bricogne等对最大熵方法测定晶体结构的理论、算法及具体应用进行了系统的研究,并推广到粉末衍射结构分析^[6]. 目前,最大熵法在粉末衍射结构分析方面的应用已崭露头角. 1993年,在中国北京召开的第16届国际晶体学大会及其“粉末衍射”卫星会议均安排了这方面的大会报告,引起人们的普遍关注.

X射线晶体学中定义的单位结构因子为:

$$U_H = F_H / F_0, \quad H \text{ 代表衍射指标 } hkl, \quad F_0 \text{ 为衍射 } 000 \text{ 的结构振幅, 其值等于一个晶胞内的总电子数. 将晶体结构看作是全同散射中心(电子)在晶胞中的某种分布, 设 } q(r) \text{ 为电子处于位置 } r \text{ 的概率密度, 则有}$$

$$U_H = \int_V q(r) e^{i2\pi H \cdot r} dr, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} q(r) &= v^{-1} \sum_H U_H e^{-i2\pi H \cdot r} \\ &= v^{-1} [1 + 2 \sum_H U_H \cos(2\pi H \cdot r - \phi_H)], \end{aligned} \quad (6)$$

式中 \sum_H 为对所有 H 求和, 而 \sum_H 仅对倒易空间中不含原点的半空间求和, 因为 $U_H = U_H^*$ (Friedel 定理).

根据最大熵原理, 由部分已知的 U_H 确定晶体结构的问题, 成为在约束条件(5)式下, 求

$$S[q(r)] = - \int_V q(r) \ln[q(r)/m(r)] dr \quad (7)$$

极大值的最大熵问题.

在实际工作中, 由实验获得的数据总有误差. 这时, 若要求解满足严格的约束条件[(5)式]是不切实际的, 将导致最大熵问题无解. 解决的办法是使用较宽松的约束条件:

$$\sum_H \left| \frac{U_H^{\text{obs}} - U_H^{\text{cal}}}{\frac{2}{H}} \right|^2 = C, \quad (8)$$

式中 U_H^{obs} 为实验值, U_H^{cal} 为由 $q(x)$ 求得的计算值. $\frac{2}{H}$ 为 U_H^{obs} 的方差. C 为某一给定值, 如 χ^2 分布的期望值(数据点的个数). H 为所有

相角已知的衍射的集合. 可以证明, (8)式作为约束条件的最大熵问题是合宜的, 所求解存在且唯一. 若用 U_H^{obs} , U_H^{cal} 代替(8)式中的 U_H^{obs} , U_H^{cal} , 则由此构成的最大熵问题是不合宜的, 所求解不存在或不唯一.

3.3 相角问题

应用最大熵方法于晶体结构测定时, 需要知道部分 U_H (包括振幅和相角). 但相角很难直接由衍射数据得到. 解决的办法是首先在所收集的衍射数据中, 选取某些衍射线作为基线 $\{H\}$, 其他的衍射线作为非基线 $\{K\}$. 然后赋予基线组中的每一衍射 h 可能的相角值 ϕ_h , 构成已知数据 $|U_h| e^{i\phi_h}$, 求出最大熵分布 $q^{\text{ME}}(r)$. 显然, 对基线组 $\{H\}$ 的不同相角赋值, 将得出不同的 $q^{\text{ME}}(r)$. 因此, 必须对所赋相角的正确与否作出判断, 并进行修正. 利用非基线组 $\{K\}$ 中结构振幅的观测值 $\{|U_k^{\text{obs}}|\}$, 根据最大似然原理, 可以进行这一工作.

根据贝叶斯(Bayes)定理, 当非基线组 $\{K\}$ 的结构振幅为 $\{|U_k^{\text{obs}}|\}$ 时, 基线组 $\{H\}$ 取结构因子 $\{U_h^*\}$ 的后验概率为

$$\begin{aligned} P(U_h^* | U_k^{\text{obs}}) &= P(U_h^*) P(|U_k^{\text{obs}}| | U_h^*) \\ &= P(U_h^*) (U_h^* | U_k^{\text{obs}}), \end{aligned} \quad (9)$$

式中 $P(U_h^*)$ 为 U_h 取值 U_h^* 的先验概率. 可以证明^[6]:

$$P(U_h^*) \approx e^{NS[q^{\text{ME}}(r)]},$$

式中 N 为晶胞中的电子数. (9)式中 $(U_h^* | U_k^{\text{obs}}) = P(|U_k^{\text{obs}}| | U_h^*)$ 称为假设 $U_H = U_H^*$ 的似然函数(likelihood).

在实际应用中, 常使用对数似然函数:

$$\begin{aligned} L(U_h^* | U_k^{\text{obs}}) &= \ln (U_h^* | U_k^{\text{obs}}). \end{aligned} \quad (10)$$

由(9)式, 当

$$M = NS[q^{\text{ME}}(r)] + L(U_h^* | U_k^{\text{obs}}) \quad (11)$$

取极大值时, $U_H = U_H^*$ 的后验概率

$P(U_H^* | U_K^{obs})$ 也取极大值. 因此, 对基线组 $\{H\}$ 中衍射线的相角的不同赋值, (11) 式中的 M 值不同, M 值越大, 说明所赋相角正确的概率越大. 对 (11) 式求极大值, 可对基线组的相角进行修正. 通常, 尤其是结构修正的初期, L 对 $\{U_H\}$ 的选择比 S 更为敏感. 所以, 常常用 L 的大小来判断 $\{U_H\}$ 的不同选取的后验概率, 并通过对 L 取极大值来修正 $\{U_H\}$ 的相角. 对单晶及粉末衍射, Bricogne 推导出了计算似然函数的公式^[6].

3.4 应用实例

Tremayne 等用最大熵法, 由 X 射线粉末衍射数据确定了 LiCF_3SO_3 的结构^[7]. X 射线粉末衍射数据在 Stoe STADI/P 高分辨仪上收集, Ge 单色器, Cu K_α 辐射. 数据用位敏探测器采集 (覆盖角 $2\theta \sim 6^\circ$), 数据收集范围为 $7.5^\circ \sim 80^\circ$, 阶梯扫描步长 $2\theta = 0.02^\circ$. 全谱收集时间为 15h. 结构的最后修正还结合使用了飞行时间中子衍射数据.

粉末衍射数据指标化表明, 该结构属单斜晶系, $a = 10.2432(2)$, $b = 5.0591(1)$, $c = 9.5592(3)$ Å, $\beta = 90.319(2)^\circ$. 由衍射线的系统消光规律, 可确定其所属空间群为 $P2_1/c$. 利用 LeBail 法^[2]对 $7.5^\circ \sim 60^\circ$ 的衍射数据分峰, 获得 142 条衍射线的积分强度, 目测可看出其中 95 条为非重叠峰, 47 条为重叠峰. 由于分峰得到的重叠峰的强度数据准确性较差, 将重叠峰分成 20 组, 每组衍射峰的强度和加起来, 作为单峰处理. 将获得的强度数据输入直接法程序 MITHRIL91, 得到单位结构因子数值 U_h . 首先利用 MITHRIL91 产生的三条定义原点的非重叠衍射线作为基线组, 利用最大熵法程序 MICE, 求解 $q^{\text{ME}}(r)$. 然后, 从 30 条具有较大 U_h 值的衍射线中, 选取 6 条作为新基线. 每条新基线分别赋予相角 0 或 π (共有 $2^6 = 64$ 种方案). 以这 9 (= 3 + 6) 条衍射线作为基线组, 对相角赋值的 64 种方案, 求 $q^{\text{ME}}(r)$ 及似然函数值, 保留值较大的 8 种方案. 再选取 2 条新基线并赋予其可能的相

角值 ($2^2 = 4$ 种方案), 以这 11 (= 9 + 2) 条衍射线作为基线组, 对基线相角的 32 (= 8 × 4) 种赋值方案, 求 $q^{\text{ME}}(r)$ 及 $\chi^2 = 8.04$ 的方案 (次大的为 $\chi^2 = 6.51$) 所得到的电子密度图清晰地显示出 4 个峰, 根据其几何特征, 将这 4 个峰指认为 S, F, F, O. 以这 4 个原子的位置作为初始结构模型, 对全谱 ($7.5^\circ \sim 80^\circ$) 反复进行 Rietveld 法修正及差值傅里叶合成, 确定了其他 F, O, C 及 Li 的位置. 最后, 综合中子衍射数据对结构进行 Rietveld 修正, 结果见表 1.

表 1 LiCF_3SO_3 晶体结构的精修结果

原子	x	y	z	$U(\text{iso})/\text{Å}^2$
S	0.8287(4)	0.3950(6)	0.0944(4)	0.010(1)
C	0.6620(6)	0.2434(13)	0.1081(6)	0.030(2)
Li	1.0869(14)	0.119(4)	0.0796(17)	0.034(4)
F1	0.5766(5)	0.4366(12)	0.1426(6)	0.048(2)
F2	0.6264(6)	0.1413(11)	-0.0121(7)	0.060(2)
F3	0.6627(6)	0.0571(12)	0.1942(7)	0.063(2)
O1	0.8583(6)	0.5016(10)	0.2283(6)	0.046(2)
O2	0.9121(5)	0.1680(11)	0.0584(6)	0.021(2)
O3	0.8109(6)	0.5996(13)	-0.0091(7)	0.025(2)

最大熵法还可用于粉末衍射图谱的分峰. David 认为这种分峰方法, 最少人为的假设 (比如峰形函数、峰形的非对称性及完全重叠峰的均分等), 因而能获得较精确的分峰结果. 尤其对严重重叠和完全重叠的峰, 其效果更明显^[8].

此外, Sakata 等用最大熵法由粉末衍射数据研究已知结构的晶体的电子密度函数, 为阐明晶体的性质, 尤其是原子间成键的性质提供了重要的参考^[9]. 对已知结构, 用 Rietveld 法对 X 射线粉末衍射图谱进行全谱修正, 可获得每一衍射的结构因子 F_h^{obs} (包括结构振幅和相角). 但由粉末衍射获得的 F_h^{obs} 的数据不完全而且有噪声. 直接用这些数据通过傅里叶合成法构造的电子密度函数受傅里叶级数截断效应及数据的噪声的影响, 使获得的电子密度图出现鬼峰 (ghost peak), 而且分辨率较低. 而最大熵法对未观测到的结构因子做出最客观的外推

和内插,得到的最大熵电子密度函数处处非负,而且分辨率比用同样数据作傅里叶合成得到的电子密度图高得多,这对于揭示原子间化学成键的性质是非常重要的。

Sakata 对 Si 的电子密度函数的研究表明,当仅用结构振幅数据作为约束条件时,最大熵解不存在。但是,当给定衍射(111)的相角时,最大熵电子密度图清楚地显示出结构中 Si 原子的位置。对这一结构,给定衍射(111)的相角只是定义结构原点的需要。这一工作相当于直接从粉末衍射数据确定了 Si 的晶体结构。

4 对最大熵法的简要评述

粉末衍射结构分析的最大熵法,显然是一种无需预知结构模型的从头算法,它具有以下几个优点:

(1)原则上,该方法无需对粉末衍射图谱分峰,重叠峰的信息可直接应用于或然函数的计算;

(2)解的稳定性与数据的分辨率无关,而且倾向于先使用低分辨率的衍射数据,获得最可能包含真实分布的最大熵分布;

(3)电子密度分布是非均匀的,并不断用新的相角信息进行修正和更新;

(4)相对直接法来说,最大熵法对衍射数据的误差不那么敏感。因此,对重叠峰,若先经过较精确的分峰,则分峰后的衍射线也可作为基线;

(5)只需确定少量衍射线的相角,就可构造出适合 Rietveld 修正的初始结构;

(6)原则上,最大熵法与晶胞中的原子种类及数目无关;

(7)最大熵电子密度函数处处非负,具有较高的分辨率。

目前,最大熵法在晶体结构分析方面的应用仍存在一些不足:(1)计算量大。若只需确定粗略结构,则计算量可大大减少。在上述应用实例中,利用 MEM 获得粗结构,再交替应用 Rietveld 法修正和差值傅里叶合成法,确定其他原子的位置。这种方法在目前无疑是高效的;(2)对求解最

大熵问题,目前尚无简单、高效、稳定的算法;(3)判断或然函数值是否最大,目前仍有些人为主观;(4)Vries 等认为, χ^2 分布形式的约束条件只是约束了数据噪声(偏差)分布的偏差,而不是噪声分布的形状。他提出一种加权的方法[即在(8)式的求和号内加权因子 w_i],获得了更满意的结果^[10]。

5 结束语

粉末衍射结构分析的最大熵法才刚刚发展起来,还很不完善。然而,由于它具有许多独特的优点,特别适合粉末衍射这种数据量少、分辨率低的情况,因此,最大熵法在粉末衍射晶体结构分析方面具有潜在的优势,是一种较有前途的方法。晶体学家 Shirley 认为^[11]：“目前粉末衍射晶体结构测定的从头算法的状况与 50 年代单晶结构分析的状况相当”。考虑到目前的计算机和计算技术的发展水平、实验条件和手段(同步辐射、转靶 - X 射线强光源、中子衍射条件等),以及发展和完善单晶结构分析方法的研究中所积累的经验都远远优于 50 年代,粉末衍射晶体结构从头算法的发展、完善和广泛应用必将比单晶结构分析方法迅速得多,从而引起晶体学和材料科学研究的革命性突破。

致谢 感谢中国科学院物理研究所梁敬魁先生对本文提出的许多宝贵意见,及对作者的鼓励和支持。

参 考 文 献

- [1] G. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A46**(1990), 467.
- [2] 梁敬魁、陈小龙、古元新, *物理*, **24**(1995), 403.
- [3] A. K. Cheetham & A. P. Wilkinson, *J. Phys. Chem. Sol.*, **52**(1991), 1199.
- [4] C. E. Shannon, *Bell System Tech. J.*, **27**(1948), 376; **27**(1948), 623.
- [5] C. E. Shannon & W. Weaver, *The mathematic theory of communication*, Univ. Illinois Press, Urbana, (1949).
- [6] G. Bricogne, *Acta Cryst.* **A40**(1984), 410; **A46**(1990), 264; **A47**(1991), 803.
- [7] M. Tremayne et al., *J. Sol. Stat. Chem.*, **100**(1992), 181.

- [8] W. I. D. David, *J. Appl. Cryst.*, **20**(1987) ,316.
[9] M. SaKata et al., *Acta Cryst.*, **A46**(1990) ,263;
B40(1992) ,591.
[10] R. Y. de Vries et al., *Acta Cryst.*, **A50**(1994) ,383.

- [11] R. Shirley, *Methods and application in crystallographic computing*, ed. S. R. Hall & T. Ashida, Clarendon Press, Oxford, (1984) ,411.

磁性物质家族新成员——铈原子簇^{*}

杨金龙

(中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026)

邓开明

(南京理工大学物理系,南京 210014)

肖传云

(华中师范大学物理系,武汉 430070)

摘要 铈原子簇是新近发现的磁性物质家族新成员,文章对其目前的实验和理论研究进展作了简要介绍.

关键词 铈原子簇,磁性

近年来,由数个到数十个原子组成的小原子簇体系的结构和性质已成为凝聚态物理的热点课题^[1,2]. 过渡金属原子簇因其可望合成新的高磁性材料和新的高效催化剂而备受关注.

与体材料相比,原子簇具有较小的几何尺寸和较大的表-体比,使得其原子平均配位数减少,体系对称性提高和能带变窄. 由于这些效应,对于过渡金属原子簇,人们预期:一方面,铁磁材料的原子簇每个原子的平均磁矩将比其对应的体材料值大;另一方面,在由体材料不显磁性的元素组成的原子簇中可望发现磁性.

对于第一过渡族金属(3d)原子簇的磁性已有大量的理论和实验研究^[2-10]. 对各种尺寸的Fe, Co, Ni原子簇的理论和实验研究表明,它们具有比相应的体材料更强的磁性. 而对于其他3d过渡族金属原子簇,如V和Cr的小原子簇,尽管理论计算预言它们具有非零磁性,但在实验精度范围内,迄今尚无证据显示这些原子簇具有磁性^[11,12]. 第二过渡金属(4d)原子簇磁性研究是近两年才兴起的,研究对象主要是铈原子簇^[13-19]. 理论和实验显示:铈原子簇具有磁

性而其体相并无磁性.

铈原子簇具有磁性这一发现使得磁性家族又增添了一个新成员,实现了人们在体材料不显磁性的元素中产生磁性原子簇的设想,为磁性材料的研究开辟了全新的研究领域,具有广阔的应用前景.

1 铈原子簇磁性的实验研究

原子簇磁性研究的实验装置实际上是一改进的斯特恩-盖拉赫实验装置^[20],如图1所示. 它是由3个真空室和1个磁装置共4个部分组成. 原子簇是用激光蒸发的方法在第一个真空室中产生. 人们将Nd:YAG脉冲激光器的倍频激光束聚焦于金属样品,产生金属蒸气团,用脉冲氦气将金属蒸气团引导和冷却. 原子簇在该生长室形成和生长,并把热量释放给周围的氦气和生长室的器壁. 原子簇和氦气混合体

* 中国科学院回国留学人员基金资助课题.

1995年10月4日收到初稿,1996年5月13日收到修改稿.