

УДК 538.22

В. Г. БОРИСЕНКО, Ю. В. ПЕРЕВЕРЗЕВ

ТЕМПЕРАТУРНОЕ И ПОЛЕВОЕ ВРАЩЕНИЕ ЭЛЛИпсоИДА ВОСПРИИМЧИВОСТИ В НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ ПАРАМАГНЕТИКАХ

В рамках спинового гамильтониана рассматривается поведение главных осей тензора восприимчивости с изменением магнитного поля и температуры в низкосимметричных парамагнетиках. Показана возможность температурного и полевого вращения главных осей эллипсоида восприимчивости и исследовано влияние магнитного поля, констант кристаллического поля и главных компонент g -фактора на положение и анизотропию эллипсоида восприимчивости в широком диапазоне температур и полей. Определены условия, при которых должна наблюдаться сильная зависимость положения главных осей тензора восприимчивости от температуры и магнитного поля.

Введение

Известно, что понижение симметрии кристалла приводит к появлению в его свойствах новых особенностей, называемых эффектами низкой симметрии. Особый интерес для изучения представляют кристаллы с наиболее низкой (моноклинной и триклинной) симметрией. В таких кристаллах оси симметрии потенциала кристаллического поля окружения парамагнитного иона, даже находящегося на собственном месте в решетке, т. е. не являющегося примесью, частично или полностью не совпадают с осями пространственной симметрии кристалла. Существование тензорных взаимодействий, различным образом ориентированных в кристалле, должно приводить к заметной зависимости свойств вещества от внешних воздействий (например, температуры или магнитного поля), подчеркивающих роль того или иного взаимодействия, либо, как внешнее магнитное поле, вносящих дополнительное направление взаимодействия со своей ориентацией в пространстве. Отметим, что роль эффектов низкой симметрии достаточно подробно исследована для спектров ЭПР (см., например, [1]).

Магнитные свойства кристаллов с низкой симметрией, по существу, теоретически не изучены. Это обусловлено прежде всего трудностью получения простых аналитических выражений, а также тем, что эффекты низкой симметрии могут проявляться в области низких и сверхнизких температур и малых магнитных полей, сравнимых с начальным расщеплением в энергетическом спектре парамагнитного иона, когда обычно используемое высокотемпературное приближение становится достаточно грубым для количественных расчетов. Поэтому описание результатов экспериментальных измерений при исследовании магнитной восприимчивости моноклинных и триклинных кристаллов проводится, как правило, в приближении ромбической симметрии.

При этом измеряются три главных значения тензора восприимчивости χ_{ij} , устанавливается ориентация осей эллипсоида восприимчивости относительно кристаллических осей для фиксированного значения внешнего магнитного поля и фиксированной температуры, а затем проводятся измерения

полевых или температурных зависимостей восприимчивости при ориентации поля вдоль этих выбранных направлений. Между тем ориентация главных осей эллипсоида восприимчивости в моноклинных и триклинных кристаллах может существенным образом зависеть от поля и температуры. Такое вращение главных осей имеет место как в магнитоконцентрированных [2], так и в магниторазбавленных [3, 4] кристаллах моноклинной симметрии. В указанных работах проведено лишь качественное рассмотрение влияния низкой симметрии на магнитные свойства.

В целях получения количественных результатов нами было рассмотрено в рамках спинового гамильтониана поведение тензора парамагнитной восприимчивости с изменением температуры и поля в моноклинном кристаллическом и магнитном полях. Изучен также случай ромбической симметрии кристаллического поля с произвольной ориентацией внешнего магнитного поля, в котором эффекты вращения главных осей χ_{ij} с изменением температуры и магнитного поля также могут иметь место. Наиболее общим результатом работы является то, что в кристаллах низкой симметрии в широкой области температур (в частности, при низких и сверхнизких температурах) следует ожидать сильных эффектов влияния магнитного поля и температуры на положение главных осей эллипсоида восприимчивости.

Тензор парамагнитной восприимчивости

При рассмотрении магнитных свойств низкосимметричных парамагнетиков будем исходить из выражения для моноклинного спинового гамильтониана, записанного в системе координат g -фактора:

$$\mathcal{H}_0 = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + F(S_x S_y + S_y S_x) + \sum_i \beta H_i g_i S_i, \quad (1)$$

$$i = x, y, z,$$

где D, E, F — константы кристаллического поля; S_x, S_y, S_z — компоненты оператора спинового момента иона; H_x, H_y, H_z — компоненты магнитного поля; g_i — главные компоненты g -фактора; β — магнетон Бора.

Как известно, выражение для гамильтониана в таком виде указывает на несовпадение главных осей двух тензорных взаимодействий — взаимодействия иона с кристаллическим полем и взаимодействия иона с магнитным полем, что, согласно Абрагаму и Прайсу [5], эквивалентно учету спин-спиновых взаимодействий электронов иона.

Для получения компонент тензора дифференциальной парамагнитной восприимчивости введем возмущение постоянным магнитным полем h . При этом оператор возмущения представим в виде

$$V = \sum_i \beta h_i g_i S_i, \quad i = x, y, z, \quad (2)$$

где h_i — компоненты возмущающего магнитного поля. Тогда возмущенную систему можно характеризовать гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \quad (3)$$

и определить магнитный момент

$$M_i = -g_i \beta \langle S_i \rangle_{\mathcal{H}}, \quad (4)$$

где символ $\langle \dots \rangle_{\mathcal{H}}$ означает усреднение с гамильтонианом \mathcal{H} :

$$\langle \dots \rangle_{\mathcal{H}} = \text{Sp}(e^{-\tau \mathcal{H}} \dots) / \text{Sp} e^{-\tau \mathcal{H}}$$

($\tau = 1/T$ — обратная температура, где T измеряется в энергетических единицах).

Используя подход, изложенный в [6], можно показать, что

$$\langle S_i \rangle_{\mathcal{H}} = \frac{\langle G(\tau) S_i \rangle_{\mathcal{H}_0}}{\langle G(\tau) \rangle_{\mathcal{H}_0}}, \quad (5)$$

где $\langle \dots \rangle_{\mathcal{H}_0}$ означает усреднение с гамильтонианом \mathcal{H}_0 , а

$$G(\tau) = 1 - \int_0^\tau V(\tau') d\tau' + \int_0^\tau V(\tau') \int_0^{\tau'} V(\tau'') d\tau'' d\tau' - \dots$$

есть ряд теорий возмущения, в котором $V(\tau) = e^{\tau \mathcal{H}_0} V e^{-\tau \mathcal{H}_0}$. После подстановки (5) в (4) и дифференцирования получим выражение для компонент тензора парамагнитной восприимчивости:

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial h_j} = g_i g_j \beta^2 \left[\int_0^\tau \langle S_j(\tau') S_i \rangle_{\mathcal{H}_0} d\tau' - \tau \langle S_i \rangle_{\mathcal{H}_0} \langle S_j \rangle_{\mathcal{H}_0} \right]. \quad (6)$$

Унитарным преобразованием

$$\begin{aligned} S_x &= S_x' \cos \alpha - S_y' \sin \alpha; \\ S_y &= S_x' \sin \alpha + S_y' \cos \alpha, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\operatorname{tg} 2\alpha = F/E$, гамильтониан (1) может быть приведен к ромбическому виду

$$\tilde{\mathcal{H}}_0 = DS_z^2 + \tilde{E}(S_x^2 - S_y^2) + \tilde{H}_x S_x + \tilde{H}_y S_y + \tilde{H}_z S_z. \quad (8)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{E}{|E|} \sqrt{E^2 + F^2}; \\ \tilde{H}_x &= \beta (g_x H_x \cos \alpha + g_y H_y \sin \alpha); \\ \tilde{H}_y &= \beta (g_y H_y \cos \alpha - g_x H_x \sin \alpha); \\ \tilde{H}_z &= g_z \beta H_z. \end{aligned} \quad (9)$$

После преобразования (7) выражение (6) принимает вид

$$\chi_{ij} = \sum_{nm} \tilde{\chi}_{nm} \frac{\partial \tilde{H}_n}{\partial H_i} \frac{\partial \tilde{H}_m}{\partial H_j}, \quad (10)$$

где

$$\tilde{\chi}_{nm} = \int_0^\tau \langle S_m(\tau') S_n \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_0} d\tau' - \tau \langle S_n \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_0} \langle S_m \rangle_{\tilde{\mathcal{H}}_0}. \quad (11)$$

Как следует из (6), (11), решение задачи сводится в основном к вычислению средних от произведений спиновых операторов по статистическому ансамблю с гамильтонианом \tilde{H}_0 .

В случае произвольно направленного магнитного поля имеются все шесть компонент тензора парамагнитной восприимчивости, и его диагонализация будет затруднена из-за громоздкости. Однако, используя свойства симметрии гамильтониана (8), легко видеть, что в случаях, если: а) магнитное поле направлено вдоль общей для тензора кристаллического поля и g -

тензора оси второго порядка (ось z); б) направление магнитного поля лежит в плоскости, перпендикулярной к оси z (плоскость xy), то имеется всего одна недиагональная (χ_{xy}) компонента тензора, и он легко диагонализуется. Для этих направлений магнитного поля имеем

$$\begin{aligned}\chi_{xx} &= g_x^2 \beta^2 (\tilde{\chi}_{xx} \cos^2 \alpha + \tilde{\chi}_{yy} \sin^2 \alpha - \tilde{\chi}_{xy} \sin 2\alpha); \\ \chi_{yy} &= g_y^2 \beta^2 (\tilde{\chi}_{xx} \sin^2 \alpha + \tilde{\chi}_{yy} \cos^2 \alpha + \tilde{\chi}_{xy} \sin 2\alpha); \\ \chi_{zz} &= g_z^2 \beta^2 \tilde{\chi}_{zz}; \\ \chi_{xy} &= g_x g_y \beta^2 \left(\frac{\tilde{\chi}_{xx} - \tilde{\chi}_{yy}}{2} \sin 2\alpha + \tilde{\chi}_{xy} \cos 2\alpha \right).\end{aligned}\quad (12)$$

Легко видеть, что после диагонализации χ_{ij} его главные оси будут развернуты в плоскости xy относительно главных осей g -фактора на угол φ , определяемый выражением

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2g_x g_y [(\tilde{\chi}_{xx} - \tilde{\chi}_{yy}) \sin 2\alpha + 2\tilde{\chi}_{xy} \cos 2\alpha]}{(g_x^2 - g_y^2)(\tilde{\chi}_{xx} + \tilde{\chi}_{yy}) + (g_x^2 + g_y^2) [(\tilde{\chi}_{xx} - \tilde{\chi}_{yy}) \cos 2\alpha - 2\tilde{\chi}_{xy} \sin 2\alpha]}.\quad (13)$$

Главные значения тензора восприимчивости можно определить, используя известные формулы тензорного анализа:

$$\begin{aligned}\chi_{xx}^{\text{гл}} - \chi_{yy}^{\text{гл}} &= \frac{\beta^2}{2} \{ [(\tilde{\chi}_{xx} + \tilde{\chi}_{yy}) (g_x^2 - g_y^2) + [(\tilde{\chi}_{xx} - \tilde{\chi}_{yy}) \cos 2\alpha - \\ &- 2\tilde{\chi}_{xy} \sin 2\alpha] (g_x^2 + g_y^2)]^2 + 4g_x^2 g_y^2 [(\tilde{\chi}_{xx} - \tilde{\chi}_{yy}) \sin 2\alpha + 2\tilde{\chi}_{xy} \cos 2\alpha]^2 \}^{1/2}; \\ \chi_{xx}^{\text{гл}} + \chi_{yy}^{\text{гл}} &= \frac{\beta^2}{2} \{ (\tilde{\chi}_{xx} + \tilde{\chi}_{yy}) (g_x^2 + g_y^2) + [(\tilde{\chi}_{xx} - \tilde{\chi}_{yy}) \cos 2\alpha - \\ &- 2\tilde{\chi}_{xy} \sin 2\alpha] (g_x^2 - g_y^2) \}; \\ \chi_{zz}^{\text{гл}} &= g_z^2 \beta^2 \tilde{\chi}_{zz}.\end{aligned}\quad (14)$$

Заметим, что для $\mathbf{H} \parallel z$ компонента $\tilde{\chi}_{xy}$ равна нулю.

Высокотемпературное приближение

В области высоких температур ($T \gg D, E, F, g\beta H$) можно разложить в ряд экспоненты в (11) и произвести вычисление средних по состояниям оператора S_z . Кроме того, можно предположить, что учет в выражении для гамильтониана (1) более высоких степеней спиновых операторов, который необходим при рассмотрении случаев с $S > 3/2$, не приведет к качественному изменению результатов. Поэтому представляется разумным, используя гамильтониан (1), произвести рассмотрение для произвольной величины спина.

Опуская вычисления, заметим, что при определении компонент тензора восприимчивости можно ограничиться в разложении членами не выше второй степени по гамильтониану \tilde{H}_0 , а при вычислении шпуров оставить лишь первые ненулевые члены по параметрам кристаллического и магнитного поля соответственно. Однако для нахождения угла, определяющего положение эллипсоида восприимчивости, такое приближение оказывается недостаточным, и необходим учет третьих степеней по гамильтониану \tilde{H}_0 .

Учитывая сказанное выше, в высокотемпературном приближении при произвольном направлении магнитного поля для компонент $\tilde{\chi}_{ij}$ имеем

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_{xx} &= \frac{\tau a}{3} [1 + b(D - 3\tilde{E})\tau - c(3\tilde{H}_x^2 + \tilde{H}_y^2 + \tilde{H}_z^2)\tau^2]; \\ \tilde{\chi}_{yy} &= \frac{\tau a}{3} [1 + b(D + 3\tilde{E})\tau - c(\tilde{H}_x^2 + 3\tilde{H}_y^2 + \tilde{H}_z^2)\tau^2]; \\ \tilde{\chi}_{zz} &= \frac{\tau a}{3} [1 - 2bD\tau - c(\tilde{H}_x^2 + \tilde{H}_y^2 + 3\tilde{H}_z^2)\tau^2]; \\ \tilde{\chi}_{xy} &= -\frac{2}{3} ac\tilde{H}_x\tilde{H}_y\tau^3; \quad \chi_{xz} = -\frac{2}{3} ac\tilde{H}_x\tilde{H}_z\tau^3; \\ \tilde{\chi}_{yz} &= -\frac{2}{3} ac\tilde{H}_y\tilde{H}_z\tau^3,\end{aligned}\quad (15)$$

где $a = S(S + 1)$; $b = (4a - 3)/30$; $c = (2a + 1)/30$.

Полученные выражения для компонент тензора χ_{ij} позволяют найти с помощью (10) компоненты тензора восприимчивости в произвольно направленном магнитном поле.

Из (9), (12) следует, что если симметрия кристаллического поля выше моноклинной ($F = 0$), то $\tilde{E} = E$, $\tilde{H}_i = g_i\beta H_i$ ($i = x, y, z$), и компоненты χ_{ij} могут быть получены из (15) дополнительным умножением на соответствующие компоненты g -фактора и квадрат магнетона Бора.

Используя (13), получаем, что при направлении магнитного поля вдоль оси z положение главных осей тензора парамагнитной восприимчивости в плоскости xy определяется выражением

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{6Fbg_xg_y}{3Eb(g_x^2 + g_y^2) - \left[T + \frac{59 - 12a}{210}D + \frac{11 + 12a}{210} \frac{\beta^2 g_z^2 H_z^2}{T} \right] (g_x^2 - g_y^2)}. \quad (16)$$

Из (16) следует, что при $T \rightarrow \infty$ угол $\varphi \rightarrow 0$, т. е. главные оси тензора χ_{ij} совпадают с главными осями g -фактора. Из этого же выражения вытекает возможность наличия таких параметров спинового гамилтониана (например, $E > 0$, $g_x > g_y$), когда знаменатель обращается в нуль, что эквивалентно положению осей эллипсоида восприимчивости, соответствующего углу $\varphi = \pi/4$. В частности, в случае нулевого внешнего поля температура T_0 , при которой достигается такой угол, равна

$$T_0 = \frac{3Eb(g_x^2 + g_y^2)}{(g_x^2 - g_y^2)} - \frac{59 - 12a}{210}D. \quad (17)$$

Включение внешнего магнитного поля вдоль оси z приводит к тому, что угол $\pi/4$ достигается при температуре $T_H < T_0$, равной

$$T_H = T_0 \left(1 - \frac{11 + 12a}{210} \frac{\beta^2 g_z^2 H_z^2}{T_0^2} \right).$$

Таким образом, в рассматриваемом приближении при изменении температуры возможны случаи сильного вращения главных осей тензора χ_{ij} .

Если внешнее магнитное поле направлено в плоскости xy , то главные оси эллипсоида восприимчивости будут развернуты относительно осей g -фактора в этой же плоскости на угол

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2g_xg_y [3bF + 2cg_xg_y\beta^2 H_x H_y T^{-1}]}{[3bE + 2c\beta^2 (g_x^2 H_x^2 - g_y^2 H_y^2) T^{-1}] (g_x^2 + g_y^2) - \left[T + \frac{59 - 12a}{210}D \right] (g_x^2 - g_y^2)}. \quad (18)$$

Как следует из (18), полевые члены могут давать существенный вклад в величину угла φ (например, если $|F|, |E| \ll g\beta H \ll T$), причем величина этого вклада зависит от направления магнитного поля.

Аналогично случаю $\mathbf{H} \parallel z$ здесь также имеется возможность сильного температурного вращения главных осей χ_{ij} при определенном соотношении компонент кристаллического поля и компонент g -фактора.

Низкотемпературное приближение

В отличие от высокотемпературного приближения, в случае низких температур ($T \ll D, E, F, g\beta H$) нельзя избежать определения собственных значений гамильтониана (1). Последнее обстоятельство приводит к тому, что, во-первых, аналитический анализ магнитных свойств для произвольной величины спина провести невозможно, в связи с чем мы ограничимся рассмотрением систем с $S = 1$ и $S = 3/2$, и, во-вторых, собственные значения гамильтониана (1) можно найти лишь при некоторых выделенных направлениях магнитного поля.

Рассмотрим в качестве примера парамагнитный ион с $S = 1$, описываемый гамильтонианом (8), в случае, когда магнитное поле направлено вдоль оси z . Полагая в (8) $\tilde{H}_x = \tilde{H}_y = 0$, можно определить уровни энергии ε_i и собственные состояния $|\varepsilon_i\rangle$:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= D - \sqrt{\tilde{E}^2 + \tilde{H}_z^2}, \quad |\varepsilon_1\rangle = \cos \psi | -1\rangle - \sin \psi | +1\rangle; \\ \varepsilon_2 &= D + \sqrt{\tilde{E}^2 + \tilde{H}_z^2}, \quad |\varepsilon_2\rangle = \sin \psi | -1\rangle + \cos \psi | +1\rangle; \\ \varepsilon_3 &= 0, \quad |\varepsilon_3\rangle = |0\rangle,\end{aligned}\quad (19)$$

где $| -1\rangle, |0\rangle, | +1\rangle$ — базис собственных состояний оператора S_z , а $\operatorname{tg} 2\psi = \tilde{E}/\tilde{H}_z$.

Используя (11), (19), получаем

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}_{xx} &= A_+ + A_- \sin 2\psi; \\ \tilde{\chi}_{yy} &= A_+ - A_- \sin 2\psi;\end{aligned}\quad (20)$$

$$\tilde{\chi}_{zz} = 2 \sin^2 2\psi \frac{e^{-\tau\varepsilon_2} - e^{-\tau\varepsilon_1}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} + \tau \cos^2 2\psi [e^{-\tau\varepsilon_1} + e^{-\tau\varepsilon_2} - (e^{-\tau\varepsilon_1} - e^{-\tau\varepsilon_2})^2],$$

где

$$A_{\pm} = \varepsilon_2^{-1} (1 - e^{-\tau\varepsilon_2}) \pm \varepsilon_1^{-1} (1 - e^{-\tau\varepsilon_1}).$$

Подставляя компоненты из (20) в (13), находим

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2g_x g_y A_- \sin 2\alpha \sin 2\psi}{(g_x^2 + g_y^2) A_- \cos 2\alpha \sin 2\psi + (g_x^2 - g_y^2) A_+}.\quad (21)$$

Наиболее интересный случай для $S = 1$ реализуется при таком соотношении констант, когда систематика уровней при $\mathbf{H} \parallel z$ имеет вид, представленный на рис. 1, т. е. когда $D > E > 0$. Тогда, согласно (21), для полей $H < H_k = \sqrt{D^2 - E^2}$ в низкотемпературном пределе ($T \ll \varepsilon_1, \varepsilon_2$) положение эллипсоида восприимчивости определяется выражением

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2g_x g_y F}{E(g_x^2 + g_y^2) - D(g_x^2 - g_y^2)}.\quad (22)$$

В области полей $H > H_k$ и температур $T \ll |\varepsilon_1|$, ε_2 получаем

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2g_x g_y F}{E(g_x^2 + g_y^2) - (\tilde{E}^2 + \tilde{H}_z^2)^{1/2} (g_x^2 - g_y^2)}. \quad (23)$$

Как следует из (23), с увеличением поля вдоль оси z возможен значительный поворот в плоскости xy главных осей тензора χ_{ij} , аналогичный описанному выше температурному эффекту. Отсутствие полевой зависимости в (22) для полей $H < H_k$ объясняется тем, что в этом случае основное состояние парамагнитного иона $|\varepsilon_3\rangle = |0\rangle$ не является магнитным.

В области полей, близких к H_k , слева для температур $\varepsilon_1 \ll T \ll \varepsilon_2$ и справа — для $|\varepsilon_1| \ll T \ll \varepsilon_2$ компоненты $\chi_{ij} \sim 1/T$, и поэтому они могут быть аномально велики [7]. В то же время положение главных осей тензора парамагнитной восприимчивости в этом случае определяется выражением (23). При этом разность главных восприимчивостей в плоскости xy пропорциональна обратной температуре:

$$\chi_{xx}^{\text{гл}} - \chi_{yy}^{\text{гл}} = \frac{\beta^2}{T(\tilde{E}^2 + \tilde{H}_z^2)^{1/2}} \{ [E(g_x^2 + g_y^2) - \sqrt{\tilde{E}^2 + \tilde{H}_z^2} (g_x^2 - g_y^2)]^2 + 4g_x^2 g_y^2 F^2 \}^{1/2}. \quad (24)$$

Поскольку температура в рассматриваемом приближении мала, анизотропия главных восприимчивостей в области полей, близких к H_k , должна хорошо обнаруживаться экспериментально.

Для других соотношений констант, когда нижний уровень обладает ненулевым магнитным моментом, вращение главных осей тензора восприимчивости происходит во всем интервале температур и полей. Аналогичное рассмотрение для $S = 3/2$ показывает, что в этом случае сохраняются те же качественные результаты, что и для $S = 1$. Зависимость угла вращения φ от поля имеет место при всех $H \neq 0$.

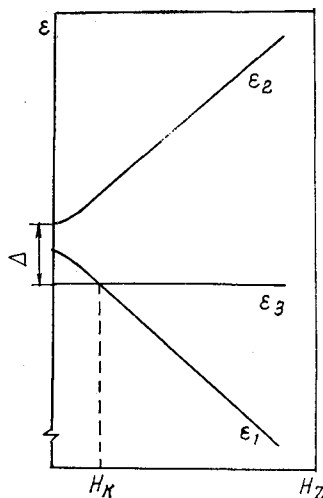


Рис. 1. Схема энергетических уровней иона с $S = 1$ в моноклинном кристаллическом поле и в магнитном поле, направленном вдоль оси z (Δ — полное расщепление в нулевом поле).

Обсуждение результатов

Из приведенных выше результатов для высокотемпературного и низкотемпературного приближения следует наличие температурной и полевой зависимостей положения главных осей тензора парамагнитной восприимчивости, впервые отмеченных в работах [3] и [4] соответственно.

Необходимо заметить, что величина и знак угла, определяющего положение эллипсоида восприимчивости, зависят от многих параметров — величины, знака констант кристаллического поля и разности компонент g -фактора, а также от температуры и магнитного поля. Поэтому ниже обсуждаются преимущественно случаи такого выбора этих параметров, который приводит к повороту эллипсоида на угол $\geq \pi/4$ (отметим, что упоминающийся здесь и ранее угол $\pi/4$ не является выделенным, а лишь указывает на возможность сильного вращения главных осей χ_{ij}).

Приведенные выше выражения для $\operatorname{tg} 2\varphi$ определяют только положение главных осей эллипсоида восприимчивости в плоскости xy относительно осей g -фактора, конкретно же направление короткой (длинной) полуоси

при этом остается неопределенным. Для определенности будем следить за положением меньшей главной полуоси тензора восприимчивости в плоскости xu с изменением температуры и магнитного поля. Угол, определяющий направление короткой полуоси, находится из выражения

$$\operatorname{tg} \varphi_k = \frac{\chi_{xy}}{\chi_{yy}^{\text{гл}} - \chi_{yy}}. \quad (25)$$

Случай $\mathbf{H} \parallel z$. Если магнитное поле направлено вдоль оси z , то, как следует из (16), (22) и (23), температурное и полевое вращение главных осей

χ_{ij} является следствием наличия моноклинной константы F .

Выше было отмечено, что в высокотемпературном пределе направление главных осей χ_{ij} совпадает с осями g -фактора. При этом малая полуось эллипсоида в плоскости xu , согласно (25), будет стремиться занять положение, соответствующее меньшему значению g -фактора в этой же плоскости.

В низкотемпературном пределе при $H = 0$ анизотропия восприимчивости определяется константой E . Если $E > 0$, то меньшая полуось эллипсоида в плоскости xu будет занимать положение, близкое к углу α . Если

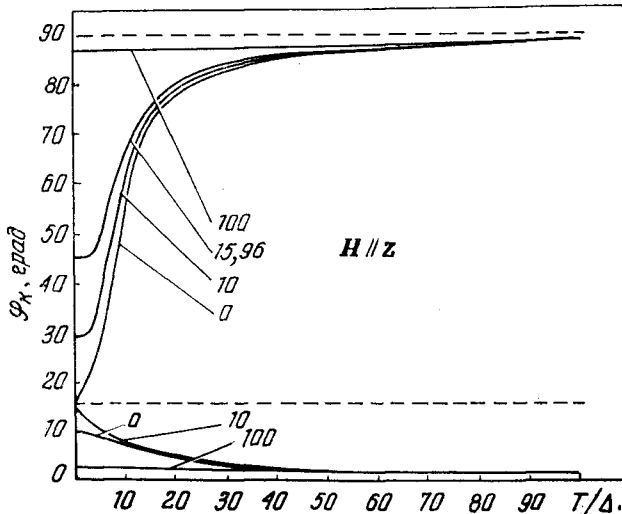


Рис. 2. Температурная зависимость угла φ_k в кристалле с моноклинной симметрией кристаллического поля при различных значениях магнитного поля ($\mathbf{H} \parallel z$). В верхней части рисунка представлены результаты для $E > 0$, $g_x > g_y$, в нижней — для $E > 0$, $g_x < g_y$.

же $E < 0$, то угол, характеризующий положение малой полуоси, близок к $90^\circ + \alpha$. Таким образом, при переходе от низких температур к высоким вращение эллипсоида восприимчивости будет происходить в пределах угла, близкого к α , если $E > 0$, $g_x < g_y$ или $E < 0$, $g_x > g_y$. В случае, когда $E < 0$, $g_x < g_y$ или $E > 0$, $g_x > g_y$, вращение меньшей полуоси заключено в пределах угла, близкого к $|\pi/2 - \alpha|$.

Включение магнитного поля $\mathbf{H} \parallel z$ для приведенных выше соотношений константы E и компонент g -фактора приводит качественно к тем же последствиям, что и повышение температуры, т. е. к дополнительному вращению осей тензора восприимчивости в плоскости xu с изменением поля.

Изложенные выводы подтверждает и численный расчет для $S = 1$, проведенный на ЭВМ. На рис. 2 представлены результаты этого расчета для соотношения F/E , соответствующего произвольно выбранному значению угла α (в нашем случае $\alpha = 15^\circ$), который определяет несовпадение главных осей тензора кристаллического поля и g -фактора в плоскости xu . Выше пунктирной прямой, соответствующей $\alpha = 15^\circ$, представлены температурные зависимости для $D = 20$ кс, $E = 3,3$ кс и $g_x > g_y$ ($g_x = 2,28$, $g_y = 2,26$), ниже ее — зависимости для тех же констант кристаллического поля, но $g_x < g_y$ ($g_x = 2,26$, $g_y = 2,28$). Цифрами над кривыми

указана величина магнитного поля в единицах $\Delta/\bar{g}\beta$ (Δ — полное расщепление в нулевом поле, $\bar{g} = (g_x + g_y + g_z)/3$).

Случай $\mathbf{H} \perp z$. Если магнитное поле направлено в плоскости xy , то температурное и полевое вращение эллипсоида восприимчивости обусловлено наличием как

моноклинной константы F , так и магнитного поля. Хотя формулу (18) нельзя использовать для количественных расчетов в низкотемпературной области, она указывает на тенденцию к изменению угла φ с понижением температуры. Такое качественное рассмотрение свидетельствует о том, что с понижением температуры должен возрастать вклад полевых слагаемых в числителе и знаменателе (18) в зависимости от направления магнитного поля. Поскольку аналитический вывод компонент χ_{ij} в низкотемпературной области для направления магнитного поля, не совпадающего с осями x или y , затруднен, был произведен численный расчет этих компонент на ЭВМ в широкой области температур и полей для различных значений параметров спинового гамильтониана. Некоторые результаты приведены на рис. 3 для тех же значений параметров кристаллического поля и компонент g -фактора, что и на рис. 2 при $g_x > g_y$. Направление магнитного поля составляет угол $\pi/4$ с осью x .

Как видно из рис. 3, слабые магнитные поля существенно влияют на угол φ_k , только в низкотемпературной области. С увеличением магнитного поля область температур, в которой возможно значительное изменение угла φ_k , расширяется. В частности, при $H \rightarrow \infty$ положение малой полуоси

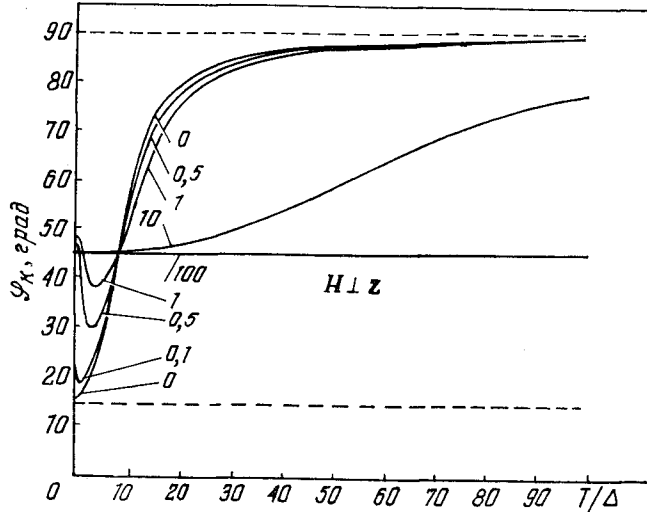


Рис. 3. Температурная зависимость угла φ_k в кристалле с моноклинной симметрией кристаллического поля при различных значениях магнитного поля, направленного под углом $\pi/4$ в плоскости xy . Представлены результаты для $E > 0$, $g_x > g_y$.

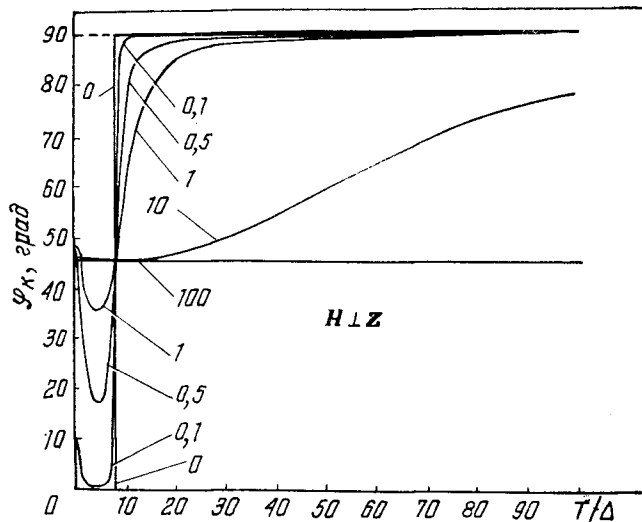


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но в кристалле с ромбической симметрией кристаллического поля.

эллипсоида в плоскости xu будет совпадать с направлением магнитного поля.

Необходимо отметить, что наличие в плоскости xu магнитного поля, не совпадающего с осями x или y , как это следует, в частности, из (18), приводит к тому, что даже в случае ромбической симметрии кристаллического поля ($F = 0$) возможно температурное и полевое вращение главных осей χ_{ij} . Кроме того, для такой симметрии кристаллического поля при $H = 0$ и температуре, определяемой из (17), главные значения тензора восприимчивости сравниваются, т. е. $\chi_{xx}^{gl} = \chi_{yy}^{gl}$, что и наблюдалось в эксперименте [8, 9]. Поэтому сечение эллипсоида плоскостью xu в точке T_0 будет представлять собой окружность, и при этой температуре разность $\chi_{xx}^{gl} - \chi_{yy}^{gl}$ изменяет знак. Однако если магнитное поле приложено в направлении, не совпадающем с осями x и y , то равенство главных значений становится невозможным, и имеет место вращение главных осей χ_{ij} с изменением температуры. На рис. 4 представлены результаты численного расчета в случае ромбической симметрии при направлении магнитного поля под углом $\pi/4$ в плоскости xu при тех же значениях параметров, что и на рис. 3, кроме значения константы F , которая здесь равна нулю.

Таким образом, особенностью кристаллов с моноклинной симметрией кристаллического поля является температурное и полевое вращение главных осей тензора восприимчивости при произвольных величине и направлении магнитного поля. В случае ромбической симметрии такое вращение будет иметь место при направлениях магнитного поля, не совпадающих с осями кристаллического поля.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что экспериментальное изучение эффектов низкой симметрии в магнитных свойствах моноклинных кристаллов целесообразно проводить в области низких температур. Измерения такого рода помогут выявить наличие моноклинной константы анизотропии и измерить ее величину.

В заключение авторы благодарят А. И. Звягина за постановку задачи и полезные обсуждения и А. И. Отко за помощь в проведении численных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мейльман М. Л., Самойлович М. И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977, с. 272.
2. Андерс А. Г., Звягин А. И., Калинин П. С., Хацько Е. Н., Юрко В. Г. Магнитные свойства низкоразмерного магнетика с моноклинной симметрией кристаллической структуры.— ФНТ, 1975, 1, № 8, с. 1012—1019.
3. Jordahl O. M. The effect of crystalline electric fields on the paramagnetic susceptibility of cupric salts.— Phys. Rev., 1934, 45, p. 87—97.
4. Oosterhuis W. T. Relative orientations of the electric field gradient and susceptibility tensors in monoclinic symmetry.— Phys. Rev. B, 1971, 3, N 2, p. 546—552.
5. Abraham A., Pryce M. H. L. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals.— Proc. Roy. Soc. A, 1951, 205, p. 135—153.
6. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962, с. 444.
7. Varret P., Allain Y., Miedan-Gros A. Direct investigation of spin Hamiltonians DS_2^2 by measuring magnetization during intense pulsed fields.— Solid State Commun, 1974, 14, N 1, p. 17—20.
8. Калинин П. С., Хацько Е. М., Звягин А. И. Ядерный магнитный резонанс Na^{23} в $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$.— УФЖ, 1972, 17, вып. 8, с. 1280—1281.

9. Скоробогатова И. В., Хацько Е. Н., Гладченко С. Н. Энергетическая схема и магнитные свойства иона Pr^{3+} в двойном молибдате $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$.— ФНТ, 1978, 4, № 8, с. 1063—1076.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР,
г. Харьков

Поступила в редакцию
10 июня 1980 г.

V. G. BORISENKO and Yu. V. PEREVERZEV

TEMPERATURE AND FIELD INDUCED ROTATION OF THE SUSCEPTIBILITY ELLIPSOID IN LOW-SYMMETRY PARAMAGNETS

The behaviour of the principal axes of the susceptibility tensor with varying magnetic field and temperature is considered for low-symmetry paramagnets in terms of the spin Hamiltonian. The feasibility of field and temperature induced rotation of the susceptibility ellipsoid is shown. The orientation and anisotropy of the susceptibility ellipsoid are studied as functions of the magnetic constants and main components of the g -factor field, crystal field parameters, as well as the upon the position and anisotropy of the main components of the g -factor in a wide range of temperatures and fields. The conditions are determined under which the orientation of the principal axes of the susceptibility ellipsoid is most affected by temperature and magnetic field variations.

LIST OF SYMBOLS

H , Hamiltonian of the system; D , E , F , crystal field parameters; S_i , operator of spin momentum component i ; g_i , main components of the g -factor; H_i , external magnetic field; β , Bohr magneton; χ_{ij} , paramagnetic susceptibility tensor; T , temperature.

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. A scheme of energy levels of the $S=1$ ion in a monoclinic crystal field and in a magnetic field along the z axis (Δ is the net splitting in zero field).

Fig. 2. Temperature dependence of the angle $\varphi_{\mathbf{k}}$ for a crystal with monoclinic crystal field symmetry for several magnetic field values ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$). At the top, results for $E > 0$, $g_x > g_y$ are presented; at the bottom, those for $E > 0$, $g_x < g_y$.

Fig. 3. Temperature dependence of the angle $\varphi_{\mathbf{k}}$ for a crystal with monoclinic crystal field symmetry for several values of the magnetic field at the angle $\pi/4$ to plane (xy) . The results are for $E > 0$, $g_x > g_y$.

Fig. 4. The same as in Fig. 3 but for a crystal with rhombic crystal field symmetry.