

**А.К. ЗВЕЗДИН
В.М. МАТВЕЕВ
А.А. МУХИН
А.И. ПОПОВ**

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ
ИОНЫ
В МАГНИТО-
УПОРЯДОЧЕННЫХ
КРИСТАЛЛАХ**



**МОСКВА "НАУКА"
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1985**

ББК 22.334
З 43
УДК 537.61

Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. — 296 с.

В книге дано систематическое изложение теоретических методов исследования физических свойств редкоземельных магнитных материалов. Подробно изложены свойства редкоземельного иона в магнитоупорядоченном кристалле, его взаимодействие с кристаллическим и внешним магнитным полем, обменные, дипольные, квадрупольные и магнитоупругие взаимодействия. Рассмотрены природа магнитного упорядочения и магнитные фазовые переходы в широком классе редкоземельных кристаллов.

Для научных работников и инженеров, занимающихся исследованиями в области магнетизма, физики твердого тела, а также аспирантов и студентов, специализирующихся в этих областях.

Табл. 27. Ил. 98. Библиогр. 460 назв.

Рецензент

доктор физико-математических наук *Д.И. Хомский*

3 $\frac{1704040000-152}{053(02)-85}$ - 119-85

© Издательство "Наука",
Главная редакция
физико-математической
литературы, 1985

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Свободный редкоземельный ион	9
§ 1. Энергетический спектр и волновые функции	9
§ 2. Применимо ли приближение $L S$ -связи для описания редкоземельных ионов?	16
§ 3. Взаимодействие свободного редкоземельного иона с магнитным полем	18
Глава 2. Редкоземельный ион в кристаллическом поле	20
§ 1. Гамильтониан кристаллического поля	21
§ 2. Симметрия кристаллического окружения. Энергетический спектр и волновые функции редкоземельного иона в кристаллическом поле	27
§ 3. Суперпозиционная модель кристаллического поля	37
Глава 3. Взаимодействие редкоземельного иона с магнитным полем. Метод спин-гамильтониана	43
§ 1. Спиновый гамильтониан	44
§ 2. Крамерсовские дублеты	49
§ 3. Случайные некрамерсовские дублеты	53
§ 4. Ванфлековские ионы	58
§ 5. Ванфлековские слагаемые в спин-гамильтониане. Общая картина влияния магнитного поля на спектр редкоземельного иона	62
§ 6. "Замораживается" ли орбитальный момент редкоземельных ионов в кристаллическом поле?	64
Глава 4. Обменные взаимодействия	67
§ 1. Гамильтониан Гейзенберга — Дирака — Ван Флека	68
§ 2. Гамильтониан прямого обмена	69
§ 3. Сверхобменное взаимодействие	74
§ 4. Анизотропный обмен. Модель $s - p$ -молекулы Ван Флека	81
§ 5. Анизотропные обменные $R - Fe$ - и $R - R$ -взаимодействия	90
Глава 5. Магнитоупругие, упругие и квадруполь-квадрупольные взаимодействия	93
§ 1. Упругая энергия кристаллов	93
§ 2. Одночастичное магнитоупругое взаимодействие	94
§ 3. Двухчастичное магнитоупругое взаимодействие	99

	§ 4. Вращательная инвариантность и магнитоупругие взаимодействия	100
	§ 5. Квадруполь-квадрупольное взаимодействие	102
Глава 6.	Статистическое описание системы взаимодействующих f - и d -ионов	103
	§ 1. Термодинамический потенциал неравновесного состояния	104
	§ 2. Термодинамический потенциал неравновесного состояния системы f -ионов	107
	§ 3. Термодинамический потенциал системы d - и f -ионов	111
Глава 7.	Слабоанизотропные редкоземельные магнетики	113
	§ 1. Термодинамический потенциал	114
	§ 2. Температурная зависимость констант анизотропии	115
Глава 8.	Влияние кристаллического поля на восприимчивость и температуру магнитного упорядочения	120
	§ 1. Магнитная восприимчивость	120
	§ 2. Температура магнитного упорядочения	124
Глава 9.	Сильноанизотропные (изинговские) магнетики. Метамагнитные фазовые переходы	127
	§ 1 Изинговский ферромагнетик	128
	§ 2. Процессы намагничивания и метамагнитные фазовые переходы в изинговских антиферромагнетиках	135
	§ 3. Фазовые $H - T$ -диаграммы изинговского антиферромагнетика	142
	§ 4. Взаимодействие антиферромагнитного параметра порядка с однородным магнитным полем. Модифицированные фазовые диаграммы	149
	§ 5. Метамагнитные переходы в редкоземельных кубических антиферромагнетиках. Диспрозиевый алюминат-гранат	152
	§ 6. Метамагнитные переходы в ромбических антиферромагнетиках. Редкоземельные ортоалюминаты	156
	§ 7. Метамагнитные переходы в $f - d$ -системах. Редкоземельные ортоферриты	160
Глава 10.	Синглетное основное состояние и индуцируемый магнитный порядок	167
	§ 1. Двухуровневая модель синглетного магнетизма	167
	§ 2. Экспериментальные исследования синглетного магнетизма	172
Глава 11.	Пересечение энергетических уровней (кроссовер) в редкоземельных магнетиках	175
	§ 1. Кроссовер и неустойчивость магнитной структуры кристалла. Магнитный аналог эффекта Яна - Теллера	176
	§ 2. Элементарные модели магнитных ян-теллеровских переходов	179
	§ 3. Парамагнитный "газ" кроссовер-ионов в ферромагнитной матрице. Кроссовер в ферримагнетиках	182
	§ 4. Кроссовер в редкоземельных изинговских ортоферритах	186
	§ 5. Кроссовер в системе взаимодействующих f -ионов	190

Глава 12. Магнитоупругие эффекты	193
§ 1. Феноменологическая теория магнитострикции	194
§ 2. Элементы микроскопического подхода	195
§ 3. Магнитострикция кристаллов с d -ионами	196
§ 4. Магнитострикция редкоземельных соединений	198
§ 5. Магнитоупругость и электрон-вращательное взаимодействие	207
Глава 13. Редкоземельные соединения со структурой граната	212
§ 1. Кристаллографическая структура	212
§ 2. Обменные взаимодействия в редкоземельных ферритах-гранатах	213
§ 3. Кристаллические поля, действующие на магнитные ионы в гранатах	215
§ 4. Термодинамический потенциал редкоземельных ферритов-гранатов	215
§ 5. Энергетический спектр редкоземельных ионов в ферритах-гранатах в кристаллическом, обменном и внешнем магнитном полях	216
§ 6. Намагниченность подрешеток в редкоземельных ферритах-гранатах	218
§ 7. Механизмы магнитной анизотропии редкоземельных ферритов-гранатов	220
§ 8. Магнитная анизотропия редкоземельных ферритов-гранатов в приближении изотропного обмена	222
§ 9. Влияние анизотропного обмена на магнитную анизотропию редкоземельных ферритов-гранатов	225
§ 10. Магнитная структура, магнитная анизотропия и магнитострикция европиевого феррита-граната	226
§ 11. Магнитострикция редкоземельных гранатов	231
§ 12. Эффекты электрон-вращательного взаимодействия	239
§ 13. Спонтанные ориентационные переходы в редкоземельных ферритах-гранатах	240
§ 14. Индуцированные полем ориентационные фазовые переходы в редкоземельных ферритах-гранатах	244
Глава 14. Редкоземельные ортоферриты. Негейзенберговское обменное взаимодействие	251
§ 1. Магнитная симметрия редкоземельных ортоферритов. Термодинамический потенциал d -подсистемы	252
§ 2. R — Fe-взаимодействие в ортоферритах	258
§ 3. Термодинамический потенциал редкоземельных ортоферритов	262
§ 4. Негейзенберговский $f - d$ -обмен и магнитные свойства редкоземельных ортоферритов и ортохромитов	268
§ 5. Анизотропия $f - d$ -взаимодействия и магнитные свойства $GdFeO_3$ и $GdCrO_3$	272
§ 6. Влияние $f - d$ -взаимодействия на низкотемпературные свойства редкоземельных ортоферритов и ортохромитов	275
Список литературы	278
Приложение	288

“Со времени открытия квантовой механики в 1926 г. редкие земли явились пробным камнем для многих положений теоретической физики твердого тела”

Дж. Ван Флек

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уже несколько десятилетий происходит непрерывное расширение фронта исследований физических свойств редкоземельных ионов и их соединений. Отчасти это объясняется техническими применениями редкоземельных материалов. Среди таких материалов особенно важными в практическом отношении являются соединения $f-d$ -типа, в состав которых входят переходные элементы группы железа и редкоземельные элементы с незаполненными электронными d - и f -оболочками. В качестве примера можно привести редкоземельные ферриты-гранаты, ортоферриты и ортохромиты, интерметаллические $f-d$ -соединения.

Важнейшими физическими проблемами, возникающими при изучении редкоземельных материалов, являются проблемы определения электронного спектра и волновых функций редкоземельного иона в магнитоупорядоченном кристалле и установления взаимосвязи микроскопических параметров ионов с макроскопическими свойствами кристалла. Эти вопросы имеют первостепенную важность с научной и прикладной точек зрения. Они активно разрабатываются во многих лабораториях в Советском Союзе и за рубежом. Журнальная литература, посвященная подобным вопросам, очень обширна, но, к сожалению, в настоящее время отсутствуют монографии или достаточно полные обзоры на эту тему, хотя необходимость в них явно ощущается. Подробно описаны лишь редкоземельные металлы и сплавы и свойства изолированных ионов в парамагнитных кристаллах. В настоящей монографии сделана попытка хотя бы частично восполнить этот пробел.

Теоретическое описание магнетизма редкоземельных материалов обладает рядом особенностей. В первую очередь отметим важную роль орбитального момента у редкоземельных ионов по сравнению с d -ионами (у которых орбитальный момент, как правило, “заморожен”). В отличие от последних, для редкоземельных ионов широко используемый феноменологический подход, в основе которого ле-

жит разложение термодинамического потенциала кристалла в ряд по гармоническим инвариантам от направляющих косинусов магнитных моментов, не всегда эффективен. Дело в том, что редкоземельные магнетики обладают сильноанизотропными свойствами, поэтому из-за отсутствия подходящих малых параметров ($\sim v/c$) указанное разложение термодинамического потенциала для них некорректно. В то же время расчеты макроскопических свойств из первых принципов пока еще не разработаны, поскольку редкоземельные ионы являются сложными многочастичными объектами.

В данной книге используется теоретический подход, который можно назвать квантово-феноменологическим. Разъясним смысл этого понятия. Центральная проблема теории — учет влияния кристаллического окружения на свойства редкоземельных ионов — решается при помощи микроскопических гамильтонианов (кристаллического поля, обменных, магнитоупругих взаимодействий и т.д.), которые не вычисляются из первых принципов, а конструируются с использованием общих свойств симметрии системы и известных данных о конкретном спектре иона в кристалле. Параметры этих гамильтонианов определяются из эксперимента.

Что касается используемой модели кристалла, то это модель локализованных состояний, в которой доминирующей считается тенденция к сохранению в кристалле атомного характера электронных состояний, непосредственно связанных с состояниями свободных атомов (ионов). Использование этой модели вполне оправдано для соединений диэлектрического типа, включающих в себя редкоземельные ионы, из-за малого радиуса $4f$ -орбиталей и сравнительно слабого взаимодействия $4f$ -электронов с окружающими ионами в кристалле. Явления, связанные с явно выраженной коллективизацией электронов, мы не рассматриваем. Вне рамок книги и те проблемы, где дуализм "коллективизация — локализация", характерный для электронных состояний в кристалле, проявляется в полной мере (типичный пример — явление промежуточной валентности).

При описании магнитных свойств редкоземельных материалов можно основываться на следующей последовательности уменьшающихся по величине взаимодействий. Самыми сильными являются взаимодействия $4f$ -электронов с ядром и между собой внутри f -иона (электростатические, спин-орбитальные); они определяют электронную структуру свободного редкоземельного иона. Более слабыми являются взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем, включающим в себя электрическое поле кристалла и эффекты ковалентности. Обычно еще слабее взаимодействие редко-

земельных ионов с магнитным полем, обменные и дипольные взаимодействия с d -ионами, магнитоупругие взаимодействия, а также обменные, дипольные и квадрупольные $f - f$ -взаимодействия. Гамильтонианы перечисленных взаимодействий вводятся в первой части книги (гл. 1 – 5).

Во второй части книги (гл. 6 – 12) рассматриваются кооперативные явления в редкоземельных соединениях. При этом мы ограничиваемся приближением самосогласованного поля, так как нас интересуют эффекты, связанные с "редкоземельностью", а не чисто корреляционные (многочастичные) эффекты, требующие для своего описания более точных квантово-полевых методов.

В гл. 13, 14 обсуждаются конкретные редкоземельные материалы.

Даже довольно общие вопросы теории мы пытались излагать с использованием простых моделей. Это облегчает понимание идейной стороны рассматриваемых вопросов, позволяет провести непосредственные расчеты и получить конечный результат, не обращаясь к сложным математическим методам.

Наша книга не является исчерпывающей монографией по теории редкоземельного магнетизма. Многие интересные вопросы мы не могли обсудить по причинам, связанным с ограниченностью круга вопросов, близких авторам.

Мы благодарны К.П.Белову и А.С.Боровику-Романову за поддержку идеи написания книги и А.М.Кадомцевой, И.Б.Крынецкому, Р.З.Левитину, С.А.Никитину, В.И.Соколову за многочисленные дискуссии и советы. Благодарим Д.И.Хомского, прочитавшего книгу в рукописи и сделавшего ряд ценных замечаний.

ГЛАВА I

СВОБОДНЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ИОН

В этой главе мы напомним основные представления об электронных орбиталях и энергетическом спектре свободного редкоземельного иона, а также кратко рассмотрим взаимодействие свободного иона с магнитным полем.

§ 1. Энергетический спектр и волновые функции

В магнитоупорядоченных кристаллах редкоземельные ионы обычно находятся в трехвалентном состоянии R^{3+} , и ниже мы будем рассматривать свойства только трехвалентных редкоземельных ионов *). Магнетизм таких ионов обусловлен электронами незаполненной $4f$ -оболочки. Структура электронной "сердцевины" иона R^{3+} совпадает со структурой электронных оболочек атома ксенона.

Обсудим основные характеристики трехвалентных редкоземельных ионов в свободном состоянии. Прежде всего напомним обычную схему классификации энергетических уровней и волновых функций иона (рис. 1.1, а).

Электронные конфигурации. Нулевым приближением для классификации уровней энергии иона является хартри-фоковское приближение, в котором учитывается электростатическое взаимодействие электронов с ядром и часть кулоновского взаимодействия между электронами, сводящаяся к самосогласованному центрально-симметричному полю. В этом приближении состояние электронов определяется одноэлектронными водородоподобными волновыми функциями с известными квантовыми числами n, l, m, m_s :

$$\psi_{nlm m_s}(r, \sigma) \equiv |nlm m_s\rangle = f_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma), \quad (1)$$

где $f_{nl}(r)$ – радиальные волновые функции электрона, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ – сферические гармоники, $\chi_{m_s}(\sigma)$ – спиновые волновые функции для спина $s = 1/2$, $r = (r, \theta, \varphi)$. Численные расчеты [1] показывают, что в случае редкоземельных ионов радиальная зависимость функций (1) существенно

*) Вопросы, связанные со специфическими свойствами некоторых соединений, включающих в себя двухвалентные редкоземельные ионы, в данной книге не рассматриваются (сюда относится, например, явление промежуточной валентности; см. Предисловие).

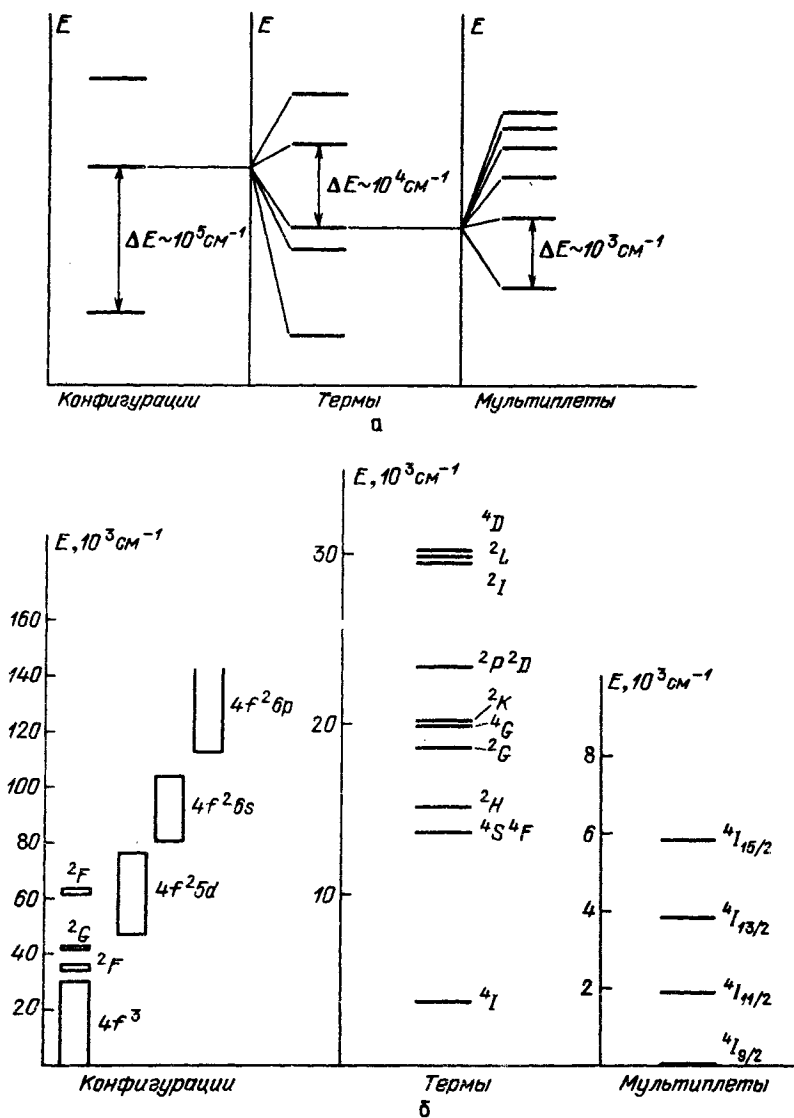


Рис. 1.1. Расщепление энергетических уровней свободных редкоземельных ионов: а – схема расщепления, б – спектры иона Nd^{3+}

отличается от радиальной зависимости водородных функций, но для номенклатурных целей числа n, l , определяющие энергию одноэлектронных состояний, вполне пригодны.

Совокупность N электронов, N_1 из которых характеризуются квантовыми числами n_1 и l_1 , N_2 – квантовыми числами n_2 и l_2 и т.д., принято называть электронной конфигурацией и обозначать символом

$(n_1 l_1)^{N_1} (n_2 l_2)^{N_2} \dots (\sum N_i = N)$. Энергии различных конфигураций и представляют собой уровни нулевого приближения.

Волновые N -электронные функции конфигураций, обладающие требуемыми свойствами симметрии относительно перестановок электронов и обеспечивающие выполнение принципа Паули в многоэлектронной системе, обычно записываются в виде детерминантов Слэтера:

$$\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(r_1, \sigma_1; \dots; r_N, \sigma_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(r_1, \sigma_1) & \dots & \psi_{\alpha_1}(r_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\alpha_N}(r_1, \sigma_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(r_N, \sigma_N) \end{vmatrix}, \quad (2)$$

где α_i — набор квантовых чисел n, l, m, m_s для i -го электрона, $\psi_{\alpha_i}(r_i, \sigma_i)$ — одноэлектронные волновые функции (1).

Нас будет интересовать только основная конфигурация $4f^N$ трехвалентного редкоземельного иона *). Возбужденные конфигурации ($4f^{N-1} 5d$, $4f^{N-1} 6s$, $4f^{N-1} 6p$ и т.д.) отделены от нее довольно большими энергетическими интервалами $\Delta E \geq 10^5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1.1, б), и в первом приближении можно не учитывать влияние возбужденных конфигураций на основную при расчетах по теории возмущений.

Энергетический уровень, соответствующий $4f^N$ -конфигурации, в общем случае очень сильно вырожден. Действительно, из набора одноэлектронных волновых функций $4f$ -электронов вида (1), где фиксированы только квантовые числа $n = 4$ и $l = 3$, а квантовые числа m и m_s принимают все допустимые значения, можно построить достаточно большое число отличных от нуля детерминантов Слэтера N -го порядка. Кратность вырождения зависит от числа электронов в $4f$ -оболочке (табл. 1.1).

Термы. Вырождение энергетического уровня конфигурации частично снимается за счет неучтенной части кулоновского взаимодействия между $4f$ -электронами, которая не сводится к самосогласованному полю и обусловлена корреляциями между электронами, а также за счет спин-орбитального взаимодействия (связи спина и орбиты одного и того же электрона).

В случае редкоземельных ионов энергия спин-орбитальной связи сравнима с корреляционной энергией, и поэтому при расчете расщепления вырожденного уровня $4f^N$ -конфигурации корреляционное (т.е. кулоновское) и спин-орбитальное взаимодействия должны учитываться одновременно. Однако для классификации уровней энергии иона удобно рассматривать эти взаимодействия отдельно, тем более что в некоторых случаях спин-орбитальную связь все же можно считать возмущением по отношению к корреляционному взаимодействию.

Гамильтониан корреляционного взаимодействия

$$\mathcal{H}_{\text{кор}} = V - \mathcal{H}_0 = \sum_{i < j} e^2 / r_{ij} - \mathcal{H}_0, \quad (3)$$

*) В символе конфигурации заполненные электронные оболочки обычно не указываются.

Таблица 1.1

Энергетические уровни свободных редкоземельных ионов
(основная конфигурация)

Ион R^{3+}	Основная конфигурация	Кратность вырождения	Число термов	Число мультиплетов	Основной терм
Ce ³⁺	4f ¹	14	1	2	² F
Pr ³⁺	4f ²	91	7	13	³ H
Nd ³⁺	4f ³	364	17	41	⁴ I
Pm ³⁺	4f ⁴	1001	47	107	⁵ I
Sm ³⁺	4f ⁵	2002	73	198	⁶ H
Eu ³⁺	4f ⁶	3003	119	295	⁷ F
Gd ³⁺	4f ⁷	3432	119	327	⁸ S
Tb ³⁺	4f ⁸	3003	119	295	⁷ F
Dy ³⁺	4f ⁹	2002	73	198	⁶ H
Ho ³⁺	4f ¹⁰	1001	47	107	⁵ I
Er ³⁺	4f ¹¹	364	17	41	⁴ I
Tm ³⁺	4f ¹²	91	7	13	³ H
Yb ³⁺	4f ¹³	14	1	2	² F

Таблица 1.1 (окончание)

Ион R^{3+}	Вырождение термина	Основной мультиплет	Возбужденный мультиплет	$E_1 - E_0$, см ⁻¹
Ce ³⁺	14	² F _{5/2}	² F _{7/2}	2200
Pr ³⁺	33	³ H ₄	³ H ₅	2200
Nd ³⁺	52	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1800
Pm ³⁺	65	⁵ I ₄	⁵ I ₅	1600
Sm ³⁺	66	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2}	1000
Eu ³⁺	49	⁷ F ₀	⁷ F ₁	400
Gd ³⁺	8	⁸ S _{7/2}	—	—
Tb ³⁺	49	⁷ F ₆	⁷ F ₅	2300
Dy ³⁺	66	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}	3400
Ho ³⁺	65	⁵ I ₈	⁵ I ₇	5000
Er ³⁺	52	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	6400
Tm ³⁺	33	³ H ₆	³ H ₅	8200
Yb ³⁺	14	² F _{7/2}	² F _{5/2}	10100

где V — гамильтониан полного кулоновского взаимодействия между 4f-электронами, \mathcal{H}_0 — энергия 4f-электронов в самосогласованном центрально-симметричном поле. Очевидно, что операторы $\mathcal{H}_{кор}$ и V обуславливают одинаковые расщепления энергетического уровня конфигурации (при использовании оператора V нужно только исключить общий для всех уровней сдвиг "центра тяжести" конфигурации за счет \mathcal{H}_0), поэтому обыч-

но говорят о расщеплении уровней за счет кулоновского взаимодействия между электронами, хотя, конечно, имеется в виду корреляционная часть этого взаимодействия.

В отсутствие спин-орбитальной связи корреляционное взаимодействие приводит к расщеплению вырожденного энергетического уровня $4f$ -конфигурации на термы, характеризующиеся определенными значениями полного орбитального L и полного спинового S моментов иона. Тот факт, что в этом случае L и S — "хорошие" квантовые числа, следует из самых общих свойств системы электронов, движущихся в центрально-симметричном поле. Как известно, в отсутствие зависящих от спина взаимодействий величина полного орбитального момента такой системы является интегралом движения. Это, в частности, означает, что оператор L^2 коммутирует с гамильтонианом (3), т.е. с внутренним гамильтонианом электронной системы. Поскольку оператор $\mathcal{H}_{\text{кор}}$ не содержит спиновых переменных, то с ним коммутирует и оператор S^2 . Таким образом, собственные функции операторов $\mathcal{H}_{\text{кор}}$, L^2 , S^2 можно выбрать общими, что позволяет классифицировать термы по значениям квантовых чисел L и S .

Терм с заданными значениями L , S вырожден по проекциям M_L и M_S орбитального и спинового моментов соответственно, т.е. ему соответствует система волновых функций $|\gamma L S M_L M_S\rangle$, где $-L \leq M_L \leq L$, $-S \leq M_S \leq S$, а индекс γ различает термы с одинаковыми значениями L и S (кратность вырождения терма — $(2L + 1)(2S + 1)$). Использование таких функций в качестве волновых функций нулевого приближения для $4f^N$ -конфигурации (вместо детерминантов Слэтера) существенно упрощает задачу определения энергий термов.

Действительно, эти энергии должны находиться путем диагонализации матрицы $\|\mathcal{H}_{\text{кор}}\|$, составленной из матричных элементов оператора $\mathcal{H}_{\text{кор}}$ на волновых функциях нулевого приближения. Но в силу коммутации оператора $\mathcal{H}_{\text{кор}}$ с операторами L^2 и S^2 матричные элементы типа $\langle L S | \mathcal{H}_{\text{кор}} | L' S' \rangle$ отличны от нуля только при $L = L'$ и $S = S'$, так что матрица $\|\mathcal{H}_{\text{кор}}\|$ на функциях $|L S M_L M_S\rangle$ почти диагональна. Возникает необходимость только в элементарной диагонализации блоков очень небольшой размерности, которые возникают, если из данной конфигурации возможно образование более одного терма с одинаковыми значениями L и S (такие термы и их волновые функции идентифицируются с помощью дополнительного индекса γ).

Количественную характеристику корреляционного взаимодействия дает интеграл Слэтера [2] *)

$$F^{(2)} = e^2 \iint (r_{<}^2 / r_{>}^3) f_{n_l}^2(r_l) f_{n_j}^2(r_j) r_l^2 r_j^2 dr_l dr_j, \quad (4)$$

где $f_{n_l}(r)$ — радиальная волновая функция $4f$ -электрона; $r_{<}$ — меньшая,

*) На самом деле энергии термов определяются тремя интегралами Слэтера: $F^{(2)}$, $F^{(4)}$, $F^{(6)}$ (два последних выражаются через $F^{(2)}$ только в кулоновском поле), но для оценок достаточно использовать основной интеграл $F^{(2)}$.

а $r >$ — большая из величин r_i и r_j . Энергии термов зависят от интеграла (4) линейно. Характерные величины энергий, отделяющих различные термы, $\sim 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$.

Как видно из табл. 1.1, число термов, образующихся при расщеплении вырожденного уровня $4f^N$ -конфигурации, в общем случае довольно велико. Однако, как правило, магнитные свойства редкоземельных ионов определяются основным термом. Значения квантовых чисел L и S для основного терма находятся по правилу Хунда: а) основной терм характеризуется максимальной мультиплетностью, т.е. максимально возможным значением S (так называемый атомный ферромагнетизм); б) основной терм характеризуется максимально возможным (при выбранном $S = S_{\text{макс}}$) значением L .

Основные термы трехвалентных редкоземельных ионов указаны в табл. 1.1.

Мультиплеты. Вырождение термов частично снимается за счет спин-орбитального взаимодействия. Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия

$$\mathcal{H}_{LS} = \sum_i \zeta(r_i) l_i \cdot s_i, \quad (5)$$

где s_i и l_i — операторы спинового и орбитального моментов i -го электрона в $4f$ -оболочке, $\zeta(r)$ — параметр спин-орбитальной связи.

Если гамильтониан (5) рассматривать как возмущение по отношению к спин-корреляционному взаимодействию и пренебречь смешиванием термов, то для расчета расщепления терма с заданными значениями L и S вместо \mathcal{H}_{LS} можно использовать эффективный спин-орбитальный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda L \cdot S, \quad (6)$$

где S и L — операторы полного спинового и полного орбитального моментов соответственно, λ — константа спин-орбитальной связи, пропорциональная интегралу

$$\zeta = \int \zeta(r) f_{nl}^2(r) r^2 dr \quad (7)$$

(коэффициент пропорциональности зависит от значения L, S для рассматриваемого терма). Эквивалентность операторов (5) и (6) внутри определенного терма следует из теоремы Вигнера — Экарта.

Взаимодействие (6) приводит к расщеплению LS -терма на мультиплеты с определенными значениями полного углового момента J ($J = L + S$). Для системы электронов, движущихся в центрально-симметричном поле, величина полного углового момента является интегралом движения даже при наличии зависящих от спина взаимодействий, поэтому J остается в данном случае "хорошим" квантовым числом. Значение J изменяется от $|L - S|$ до $L + S$. Каждый мультиплет $(2J + 1)$ -кратно вырожден по проекциям $M_J \equiv M$ полного углового момента. Это вырождение снимается только за счет внешних (по отношению к электронной системе) взаимодействий, выделяющих некоторые направления в пространстве (внешнее магнитное поле, кристаллическое поле).

Для определения энергий мультиплетов $E(J)$ нужно из волновых функций $|\gamma L S M_L M_S\rangle$ рассматриваемого термина построить функции с определенными значениями J и M (по аналогии с построением самих $L S M_L M_S$ -функций из детерминантов Слэтера) и вычислить на них матричные элементы оператора (6). Функции $|L S J M\rangle$ связаны с функциями $|\gamma L S M_L M_S\rangle$ следующими соотношениями:

$$|\gamma L S J M\rangle = \sum_{M_L M_S} |\gamma L S M_L M_S\rangle \langle L M_L S M_S | J M \rangle, \quad (8)$$

где $\langle L M_L S M_S | J M \rangle$ – коэффициенты Клебша–Гордана.

Если используется эффективный гамильтониан (6), то конкретные выражения для $\gamma L S J M$ -функций на самом деле не нужны. Действительно, гамильтониан (6) можно переписать в виде

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda L \cdot S = \frac{1}{2} \lambda (J^2 - L^2 - S^2), \quad (9)$$

откуда сразу же получаем его диагональные матричные элементы, т.е. энергии мультиплетов

$$E(J) = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (10)$$

(недиагональные матричные элементы оператора (9) на волновых функциях с определенными значениями J, L, S , очевидно, равны нулю).

Два соседних мультиплета отделены друг от друга энергетическим интервалом

$$E(J) - E(J-1) = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - J(J-1)] = \lambda J. \quad (11)$$

Это известное правило интервалов Ланде.

Характер расщепления термов на мультиплеты зависит от знака константы спин-орбитальной связи λ . Из квантовой механики известно, что пара-

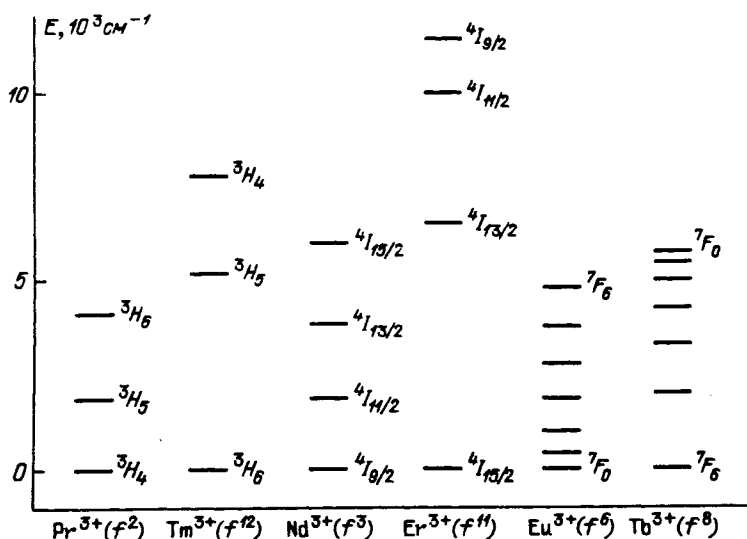


Рис. 1 2. Расщепление основных термов редкоземельных ионов

метры $\zeta(r)$ в формуле (5) — положительные величины; положительный и интеграл (7), которому пропорциональна величина константы λ . Что касается знака λ , то он зависит от числа электронов в незаполненной оболочке [3]. Редкоземельные ионы с 4f-оболочкой, заполненной менее (более) чем наполовину, характеризуются $\lambda > 0$ ($\lambda < 0$). Во втором случае иногда удобнее говорить о "дырках" в заполненной оболочке. Таким образом, в соответствии с (11) у трехвалентных редкоземельных ионов первой половины группы лантаноидов (цериевая подгруппа) основным будет мультиплет с $J = |L - S|$, а у ионов второй половины (иттриевая подгруппа) — мультиплет с $J = L + S$. Поэтому ионы цериевой подгруппы обычно имеют меньшие значения магнитных моментов по сравнению с ионами иттриевой подгруппы.

На рис. 1.2 для иллюстрации показано расщепление основных термов некоторых редкоземельных ионов на мультиплеты. Видно, в частности, что ионы Pr^{3+} и Tm^{3+} , Nd^{3+} и Er^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} имеют взаимно обращенные спектры. Заполнение 4f-оболочек у них таково, что число электронов у первого иона в каждой паре равно числу дырок у второго.

§ 2. Применимо ли приближение LS-связи для описания редкоземельных ионов?

До сих пор мы рассматривали спин-орбитальное взаимодействие как малое возмущение, частично снимающее вырождение каждого терма и не смешивающее термы с различными значениями L , S . Очевидно, что возможность такого подхода зависит, прежде всего, от фактического соотношения величин корреляционного и спин-орбитального взаимодействия. Достаточно точную оценку для соотношения этих величин дает параметр $\chi = \zeta/F_2$, где ζ определяется формулой (7), а $F_2 = F^{(2)}/225$ ($F^{(2)}$ — интеграл Слэтера (4)).

Если χ мало ($\ll 1$), то реализуется случай LS-связи (или приближения Рассела—Саундерса), который, собственно, и был рассмотрен выше. В этом случае доминирующим является корреляционное взаимодействие, формирующее состояния с определенными значениями L и S (спиновые и орбитальные моменты отдельных электронов складываются в полные спиновые и орбитальные моменты иона), а слабая спин-орбитальная связь приводит к объединению L и S в полный момент J .

По мере возрастания χ такая схема построения состояний иона начинает нарушаться; проявляется тенденция к объединению спинового и орбитального моментов каждого электрона в полный момент электрона j с последующим сложением всех j в полный угловой момент J иона. В данном случае (если использовать введенную классификацию энергетических уровней иона) спин-орбитальное взаимодействие очень сильно смешивает различные термы, так что волновые функции энергетических уровней с определенным значением J будут представлять собой линейные комбинации волновых функций различных термов. При еще больших значениях χ понятие терма вообще теряет смысл.

Какова же ситуация в случае редкоземельных ионов? Для них величина $\chi \sim 1-10$, поэтому в общем случае LS-связь является довольно грубым приближением.

Нам важно знать, насколько сильным является примешивание возбужденных термов к основному за счет спин-орбитального взаимодействия. Пусть $|^{2S+1}L\rangle$ – волновая функция терма при $\chi = 0$, соответствующая определенному значению J . Тогда, например, волновые функции основных мультиплетов ионов Nd^{3+} и Er^{3+} можно записать в виде [4]

$$\text{Nd}^{3+}: |^4I_{9/2}\rangle = -0,166|^2H\rangle + 0,984|^4I\rangle;$$

$$\text{Er}^{3+}: |^4I_{15/2}\rangle = +0,982|^4I\rangle - 0,186|^2K\rangle.$$

В обоих случаях основной мультиплет является практически "чистым", т.е. таким же, как при $\chi = 0$. Это общий факт. Во всех редкоземельных ионах основные мультиплеты хорошо описываются в приближении LS -связи.

Совсем иная ситуация для возбужденных мультиплетов. Например, для самых верхних мультиплетов из основного терма тех же ионов имеем

$$\text{Nd}^{3+}: |^4I_{15/2}\rangle = 0,993|^4I\rangle + 0,118|^2K\rangle;$$

$$\text{Er}^{3+}: |^4I_{9/2}\rangle = 0,627|^4I\rangle - 0,416|^4F\rangle - 0,342|^2G\rangle - \\ - 0,219|^2H\rangle + 0,276|^2G'\rangle + 0,438|^2H'\rangle.$$

Видно, что доля основного терма 4I в мультиплете $^4I_{9/2}$ (обозначение которого уже нужно понимать в условном смысле) составляет менее 39%, а остальное приходится на возбужденные термы. Это связано с довольно сильным спин-орбитальным взаимодействием в ионе Er^{3+} по сравнению с ионом Nd^{3+} .

Параметры F_2 , ξ и χ для редкоземельных ионов приведены в табл. 1.2.

Мы изложили выше теоретическую схему расчета и классификации уровней энергии свободного редкоземельного иона. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов показывает, что эта схема дает адекват-

Таблица 1.2

Значения параметра Слэтера F_2 и параметра спин-орбитальной связи ξ для редкоземельных ионов

Ион R^{3+}	Теория		Эксперимент		
	F_2	ξ	F_2	ξ	$\chi = \xi/F_2$
Ce^{3+}	453	830	–	640	–
Pr^{3+}	477	980	320	759	2,37
Nd^{3+}	498	1130	327	885	2,70
Sm^{3+}	532	1480	370	1200	3,2
Eu^{3+}	–	–	401	1320	3,29
Gd^{3+}	565	–	408	1470	3,60
Tb^{3+}	–	–	434	1705	3,93
Dy^{3+}	589	2310	420	1900	4,5
Ho^{3+}	–	–	450	2163	4,8
Er^{3+}	616	2830	433	2393	5,53
Tm^{3+}	–	–	447	2617	5,86
Yb^{3+}	642	3400	–	2883	–

ную классификацию энергетических уровней ионов (т.е. обеспечивает возможность идентификации экспериментально наблюдаемых уровней). Что касается конкретных значений энергий, то здесь имеется совпадение только по порядку величин (табл. 1.2). Следовательно, рассчитанные волновые функции энергетических уровней иона также должны существенно отличаться от реальных. Все это необходимо принимать во внимание при построении теоретических моделей, описывающих магнитные свойства редкоземельных ионов в магнитоупорядоченных кристаллах.

Вполне возможно, как считают некоторые авторы [4], что основная причина расхождения теории с данными эксперимента заключается в пренебрежении взаимодействием конфигураций, причем важен учет всех возможных конфигураций иона. Последовательный учет конфигурационного взаимодействия представляет собой довольно сложную задачу и требует использования новых математических методов в теории атомной спектроскопии [5, 6].

§ 3. Взаимодействие свободного редкоземельного иона с магнитным полем

Рассмотрим вопрос о взаимодействии свободного редкоземельного иона с внешним магнитным полем.

Гамильтониан взаимодействия иона с магнитным полем (зеemanовский гамильтониан) записывается в виде

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B (L + 2S) H = \mu_B (J + S) H \quad (1)$$

или, если ось z системы координат направить вдоль поля H , в виде

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B (J_z + S_z) H. \quad (2)$$

На волновых функциях $|LSJM\rangle$ отличными от нуля являются следующие матричные элементы этого гамильтониана:

$$\langle LSJM | \mathcal{H}_Z | LSJM \rangle = g_J \mu_B M H, \quad (3a)$$

$$\langle LS, J+1 M | \mathcal{H}_Z | LSJM \rangle = -g'_J \mu_B [(J+1)^2 - M^2]^{1/2} H, \quad (3b)$$

где

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (4a)$$

$$g'_J = \left[\frac{(J+L+S+2)(-J+L+S)(J-L+S+1)(J+L-S+1)}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2}. \quad (4b)$$

Недиагональные по J матричные элементы (3б) можно учесть по теории возмущений. Они дают квадратичные по H поправки к энергиям уровней основного мультиплетта. Если ими пренебречь, то для намагниченности редкоземельных ионов получим известное выражение

$$M = N g_J \mu_B J B_J (g_J \mu_B J H / T), \quad (5)$$

где N — число редкоземельных ионов в единице объема вещества, $B_J(x)$ —

функция Бриллюэна:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} y - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{1}{2J} y. \quad (6)$$

В слабом поле, когда $g_J \mu_B JH \ll T$,

$$M = \chi H = NJ(J+1)g_J^2 \mu_B^2 H / 3T. \quad (7)$$

Квадратичные по H добавки к энергии уровней основного мультиплета несколько изменяют зависимость $M = M(H, T)$ по сравнению с формулами (5) и (7). В частности, они приводят к тому, что при $y \gg 1$ намагниченность продолжает слабо возрастать с увеличением поля; в формуле (7) появляется дополнительное малое слагаемое, линейно зависящее от поля.

Трехвалентные ионы европия и самария. У ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} первые возбужденные мультиплеты отделены от основного мультиплета сравнительно небольшим энергетическим интервалом, поэтому возбужденные мультиплеты необходимо учитывать при расчетах намагниченности и восприимчивости. Восприимчивость ионов можно представить формулами [7]

$$\chi_{\text{Eu}} \approx \frac{0,1241}{xT} \frac{24 + (13,5x - 1,5)e^{-x} + (67,5x - 2,5)e^{-3x} + \dots}{1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + \dots}, \quad (8)$$

$$\chi_{\text{Sm}} \approx \frac{0,2482}{xT} \frac{1,07x + 3,67 + (21,45x + 0,82)e^{-7x/2} + \dots}{3 + 4e^{-7x/2} + \dots}, \quad (9)$$

где $x = \lambda/T$ и константа спин-орбитальной связи λ определяется формулой Гаудсмита

$$\lambda = \frac{me^8(Z - \sigma)^4}{2c^2 \hbar^4 n^3(l+1)l(2l+1)S}, \quad (10)$$

которая справедлива для терма, подчиняющегося правилу Хунда. В этой формуле $l = 3$, $n = 4$; Z — атомное число редкоземельного иона (у лантана $Z = 57$, у лютеция $Z = 71$); σ — константа экранирования, принимающая значения между 30 и 38. Согласно Ван Флеку наилучшее согласие с магнитными измерениями получается при $\sigma = 33$ или 34.

Объяснение Ван Флеком магнитных свойств ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} имело большое значение для теории магнетизма, так как оно продемонстрировало эффективность использования спектроскопических данных для понимания парамагнетизма редкоземельных ионов.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ИОН В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Кристаллическое окружение играет важную роль в формировании электронных свойств парамагнитного иона в кристалле, которые могут очень сильно отличаться от свойств свободного иона. Это проявляется, например, в изменении характера взаимодействия иона с внешним магнитным полем. "замораживании" магнитного момента и т.п. В настоящей главе мы рассмотрим влияние кристаллического окружения на энергетический спектр и волновые функции редкоземельного иона и некоторые обусловленные этим влиянием эффекты.

Очень важно, что в редкоземельных ионах $4f$ -электроны находятся в среднем довольно близко к ядру и в значительной мере экранированы от окружения внешними $5s$ - и $5p$ -оболочками. Поэтому ковалентность с участием $4f$ -электронов обычно невелика (хотя, как мы увидим ниже, ее все же нужно принимать во внимание), и хорошим приближением для определения спектра и волновых функций редкоземельного иона является теория кристаллического поля. Сильное экранирование определяет и относительно небольшую величину (порядка $10-10^2 \text{ см}^{-1}$) энергии взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем. Эта энергия значительно меньше энергии спин-орбитальной связи и корреляционной энергии. Таким образом, в случае редкоземельных ионов кристаллическое поле не нарушает схему построения энергетического спектра свободного иона (см. гл. 1) и его можно считать возмущением, снимающим $(2J+1)$ -кратное вырождение мультиплетов и слабо смешивающим (во втором порядке теории возмущений) состояния с различными J . При этом полный угловой момент J приближенно остается "хорошим" квантовым числом.

При обсуждении кристаллического поля обычно исходят из электростатической модели, рассматривающей расщепление энергетических уровней данного парамагнитного иона в кристалле как чисто штарковское расщепление в электрическом поле, создаваемом остальными ионами. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что в наблюдаемые расщепления уровней редкоземельных ионов наряду с электрическим полем заметный, а иногда и определяющий вклад, дают эффекты ковалентности, корреляционные эффекты и т.д. Поэтому, говоря о применимости теории кристаллического поля для описания свойств редкоземельных ионов в кристаллах, мы имеем в виду некоторое обобщенное кристаллическое поле, включающее в себя все взаимодействия, которые допускают стандартную параметризацию в виде гамильтониана, подобного гамильтониану

электростатической модели. Именно такая трактовка кристаллического поля сложилась в последнее время.

Тем не менее электростатическая модель может служить основой для качественного анализа влияния кристаллического окружения на свойства иона и отправной точкой для построения более общих моделей. Поэтому в первую очередь мы кратко изложим основные результаты, касающиеся этой модели, и те общие следствия, которые можно получить из нее, используя только симметрию гамильтониана кристаллического поля.

§ 1. Гамильтониан кристаллического поля

Процедура построения гамильтониана кристаллического поля в электростатической модели подробно описана в литературе [1, 2], поэтому мы отметим лишь основные этапы этой процедуры.

Определяется потенциал электростатического поля $V(r_i)$, действующий на i -й электрон в $4f$ -оболочке. Он получается в результате суммирования потенциалов, создаваемых отдельными ионами кристалла, расположенными в окрестности рассматриваемого редкоземельного иона.

Потенциал $V(r_i)$ раскладывается в ряд по сферическим функциям

$$V(r_i) = \sum_{nm} a_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i), \quad (1)$$

где r_i, θ_i, φ_i — координаты i -го электрона, $Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ — сферические функции (гармоники), a_n^m — коэффициенты разложения. Чтобы разложение (1) было возможным, распределение заряда электронов $4f$ -оболочки не должно перекрываться с распределением заряда ближайших соседних ионов (лигандов). Это основной критерий применимости теории кристаллического поля в ее классическом варианте.

Потенциалы $V(r_i)$ для отдельных $4f$ -электронов умножаются на заряд электрона ($-e$) и затем суммируются. В результате получается гамильтониан взаимодействия электронов $4f$ -оболочки с электрическим полем кристалла (гамильтониан кристаллического поля)

$$\mathcal{H}_{кр} = \sum_i -e V(r_i) = \sum_i \sum_{nm} A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i), \quad (2)$$

где $A_n^m = -e a_n^m$.

Гамильтониан (2) приводится к более простому и удобному виду путем проецирования его на совокупность электронных состояний иона, которые необходимо учитывать в данной конкретной задаче, а также за счет использования симметрии кристаллического поля.

Обсудим последний пункт более подробно.

Тот факт, что мы рассматриваем $4f$ -электроны, пока никак не отражен в общем выражении (2) для $\mathcal{H}_{кр}$. Поэтому прежде всего нужно спроецировать гамильтониан (2) на $4f^N$ -конфигурацию. Такое проецирование соответствует отбрасыванию в разложении (2) слагаемых с $n \neq 0, 2, 4, 6$, поскольку все матричные элементы этих слагаемых на волновых функциях $4f^N$ -конфигурации равны нулю.

Действительно, принимая во внимание (1.1.1), нетрудно убедиться, что матричные элементы отдельных слагаемых гамильтониана (2) на детер-

минантных волновых функций (1.1.2) для $4f$ -электронов пропорциональны интегралам

$$\int Y_l^{m' *}(\theta, \varphi) Y_n^m(\theta, \varphi) Y_l^{m''}(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (3)$$

где $l = 3$. Произведения $Y_l^{m' *} Y_l^{m''}$ в этих интегралах можно представить в виде линейных комбинаций сферических гармоник Y_k^q с $0 < k < 2l$, так что в силу ортогональности сферических гармоник все интегралы с $n > 2l = 6$ обращаются в нуль. Кроме того, преобразование инверсии координат приводит к появлению множителя $(-1)^k$ у каждой из функций Y_k^q в (3) и, следовательно, множителя $(-1)^{l+m'+l} = (-1)^n$ у интеграла. Матричные элементы, очевидно, не изменяют знак при инверсии (они инварианты), поэтому должны обращаться в нуль и все интегралы (3), соответствующие слагаемым гамильтониана (2) с нечетным n , в частности с $n = 1, 3, 5^*$).

Из вещественности потенциалов $V(r_i)$ следуют соотношения $A_n^m = A_n^{-m*}$ между параметрами A_n^m в (2). Отбрасывая в (2) слагаемое с $n = 0$ (несущественную константу), мы окончательно приходим к гамильтониану кристаллического поля, который полностью определяется 27 независимыми параметрами. Дальнейшее уменьшение числа параметров кристаллического поля в гамильтониане $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ достигается при учете конкретной симметрии окружения иона в кристалле.

Кристаллические поля различной симметрии, характерные для редкоземельных ионов в реальных кристаллах, будут обсуждаться в следующем параграфе, а сейчас мы кратко рассмотрим разработанный Стевенсом [3] метод эквивалентных операторов, который фактически представляет собой метод проецирования гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ на более узкое, чем конфигурация, многообразие электронных состояний (волновых функций) иона. В случае редкоземельных ионов этим более узким многообразием является мультиплет. Метод Стевенса позволяет значительно упростить процедуру расчета энергетического спектра редкоземельного иона в кристаллическом поле.

Метод эквивалентных операторов. Параметры Стевенса. Хорошо известно, что сферические гармоники $Y_n^m(\theta, \varphi)$ преобразуются при вращении системы координат по неприводимому представлению D^n группы вращений, т.е. они являются компонентами неприводимого тензорного оператора ранга n в θ, φ -представлении. Согласно теореме Вигнера—Эккарта матричные элементы любых двух неприводимых тензорных операторов одинакового ранга на многообразии волновых функций $|JM\rangle$ с определенным значением квантового числа J совпадают с точностью до общего для всех матричных элементов множителя. Поэтому гамильтониан (2) может быть выражен не через сферические гармоники $Y_n^m(\theta, \varphi)$, а через

*) В общем случае, когда учитываются возбужденные конфигурации, слагаемые с нечетным n в гамильтониане (2) отбрасывать нельзя. Так, для матричных элементов $\langle 6s 4f^{N-1} | \mathcal{H}_{\text{кр}} | 4f^N \rangle$, определяющих примешивание возбужденной конфигурации $6s 4f^{N-1}$ к основной, нужно было бы рассматривать интегралы типа (3) от произведения сферических гармоник $Y_l^{m' *} Y_n^m Y_l^{m''}$ с $l' = 0$ и $l = 3$. При инверсии такие интегралы приобретают множитель $(-1)^{n+3}$ и, если n нечетно, знак не изменяют.

эквивалентные им неприводимые тензорные операторы $Y_n^m(J)$. Последние являются функциями оператора полного углового момента J и действуют на угловую часть волновых функций в JM -представлении. При этом радиальную часть волновых функций $4f^N$ -конфигурации

$$F(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N f_{nl}(r_i),$$

где $f_{nl}(r_i)$ — хартри-фокковская радиальная волновая функция отдельного $4f$ -электрона, удобно учесть в самом эквивалентном гамильтониане $\mathcal{H}_{\text{кр}}$. Последний определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{кр}} &\equiv \langle F | \mathcal{H}'_{\text{кр}} | F \rangle = \sum_i \sum_{nm} A_n^m \langle r^n \rangle Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) = \\ &= \sum_{nm} A_n^m \alpha_n \langle r^n \rangle Y_n^m(J), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\langle r^n \rangle = \langle f_{nl}(r) | r^n | f_{nl}(r) \rangle$, α_n — коэффициенты Стевенса, устанавливающие связь матричных элементов операторов $\sum_i Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ и $Y_n^m(J)$ на волновых функциях данного мультиплета. Предполагается, что гамильтониан (2) уже спроецирован на $4f^N$ -конфигурацию, т.е. суммирование в (4) ведется по четным n до $n=6$.

Эквивалентные операторы $Y_n^m(J)$ строятся следующим образом. В сферических гармониках $Y_n^m(\theta, \varphi)$ осуществляется переход к декартовым координатам x, y, z ($\sin \theta \cos \varphi \rightarrow x/r$, $\sin \theta \sin \varphi \rightarrow y/r$, $\cos \theta \rightarrow z/r$). В однородных полиномах степени n , стоящих в числителях получаемых таким образом выражений, величины x, y, z заменяются соответственно на операторы J_x, J_y, J_z , а величина r^2 — на $J(J+1)$; знаменатель отбрасывается. Затем выражения симметризируются по всем возможным перестановкам некоммутирующих между собой операторов J_i (например, $J_x J_y \rightarrow (1/2) \times (J_x J_y + J_y J_x)$).

Проиллюстрируем описанную процедуру для случая $n=2, m=0, \pm 2$. Имеем

$$\begin{aligned} Y_2^0(\theta, \varphi) &= k_{20} (3 \cos^2 \theta - 1) = k_{20} (3z^2 - r^2)/r^2 \rightarrow \\ &\rightarrow k_{20} [3J_z^2 - J(J+1)] = Y_2^0(J), \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= k_{22} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} = k_{22} (x^2 - y^2 \pm 2ixy)/r^2 \rightarrow \\ &\rightarrow k_{22} (J_x^2 - J_y^2 \pm i2J_x J_y) \rightarrow k_{22} [J_x^2 - J_y^2 \pm i(J_x J_y + J_y J_x)] = \\ &= k_{22} (J_x \pm iJ_y)^2 = k_{22} J_{\pm}^2 = Y_2^{\pm 2}(J), \end{aligned} \quad (5b)$$

где $k_{20} = (5/16\pi)^{1/2}$ и $k_{22} = (15/32\pi)^{1/2}$.

Вообще, вместо операторов $Y_k^q(J)$ чаще используют собственно неприводимые тензорные операторы $C_q^{[k]}$, определяемые формулами

$$C_q^{[k]} = [4\pi/(2k+1)]^{1/2} Y_k^q, \quad (6)$$

Таблица 2.1

Эквивалентные операторы $O_n^{\pm m}$ для четных n и m

n	m	$O_n^{\pm m}$
2	0	$3J_z^2 - J(J+1)$
2	± 2	J_{\pm}^2
4	0	$35J_z^2 - \{30J(J+1) - 25\} J_z^2 + 3J^2(J+1)^2 + 6J(J+1)$
4	± 2	$\frac{1}{2} \{ \{7J_z^2 - J(J+1) + 1\} J_{\pm}^2 + J_{\pm}^2 \{ \dots \} \}$
4	± 4	J_{\pm}^4
6	0	$231J_z^6 - \{315J(J+1) - 735\} J_z^4 +$ $+ \{105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) - 294\} J_z^2 -$ $- 5J_z^2(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$
6	± 2	$\frac{1}{2} (\{33J_z^2 - \{18J(J+1) + 123\} J_z^2 + J^2(J+1)^2 +$ $+ 10J(J+1) + 102\} J_{\pm}^2 + J_{\pm}^2 \{ \dots \})$
6	± 4	$\frac{1}{2} \{ \{11J_z^2 - J(J+1) - 38\} J_{\pm}^4 + J_{\pm}^4 \{ \dots \} \}$
6	± 6	J_{\pm}^6

и эквивалентные операторы $O_n^{\pm m}$, приведенные (для четных n, m) в табл. 2.1*). Первые естественным образом фигурируют при теоретико-групповом рассмотрении кристаллического поля, обменных взаимодействий, спектров ионов и т.п., вторые удобны для конкретных расчетов (в частности, все простые примеры, иллюстрирующие общие вопросы, мы будем рассматривать с помощью операторов типа $O_n^{\pm m}$).

Определим теперь эквивалентные операторы O_n^m и Ω_n^m :

$$O_n^m = \frac{1}{2} (O_n^{+m} + O_n^{-m}), \quad \Omega_n^m = -\frac{1}{2} i (O_n^{+m} - O_n^{-m}) \quad (7)$$

и выразим через них гамильтониан (4). С учетом соотношений $A_n^m = (A_n^{-m})^*$ получаем

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = \sum_n \alpha_n B_n^0 O_n^0 + \sum_{n, m=1}^n \alpha_n (B_n^{m,c} O_n^m + B_n^{m,s} \Omega_n^m), \quad (8)$$

где все параметры кристаллического поля $B_n, B_n^{m\nu}$ вещественны (их связь с параметрами A_n^m легко установить с помощью табл. 2.2). Матричные элементы операторов O_n^m , впервые введенных Стевенсом [3], протабулированы (см., например, [1, 2]); матричные элементы операторов Ω_n^m можно найти с помощью соотношений

$$\langle JM | \Omega_n^m | J, M - m \rangle = -i \langle JM | O_n^m | J, M - m \rangle.$$

Не следует забывать, что гамильтонианы (4) и (8) эквивалентны исходному гамильтониану (2) электростатической модели только на волновых функциях определенного мультиплета иона. Хотя форма эквивалентного

*) Эти операторы получаются из операторов $Y_n^m(J)$ в результате отбрасывания громоздких множителей перед однородными полиномами, составленными из компонент оператора J (например, множителей k_{20} и k_{22} в (5а) и (5б) соответственно).

Таблица 2.2

Коэффициенты связи параметров $A_n^m(r^n)$ и B_n^{mv} в разложениях гамильтониана кристаллического поля по операторам Y_n^m и $O_n^m(\Omega_n^m)$

n	2	2	4	4	4	6	6	6	6
m	0	2	0	2	4	0	2	4	6
K_n^m	$\frac{1}{2}$	$\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{8}$	$\left(\frac{5}{8}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{35}{32}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{16}$	$\left(\frac{105}{256}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{126}{256}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{221}{256}\right)^{1/2}$

Параметры $A_n^m(r^n)$ и B_n^{mv} связаны следующим образом:

$$B_n^{mc} = K_n^m \{(2n+1)/4\pi\}^{1/2} \operatorname{Re} A_n^m(r^n),$$

$$B_n^{ms} = -K_n^m \{(2n+1)/4\pi\}^{1/2} \operatorname{Im} A_n^m(r^n).$$

гамильтониана для любого другого мультиплета не изменится, но значения коэффициентов α_n будут другими.

Величины α_n проще всего находить, вычисляя матричные элементы операторов $\sum_i Y_n^0(\theta_i, \varphi_i)$ и $Y_n^0(J)$ на одной из волновых функций Ψ мультиплета (самой простой); тогда

$$\alpha_n = \langle \Psi | \sum_i Y_n^0(\theta_i, \varphi_i) | \Psi \rangle / \langle \Psi | Y_n^0(J) | \Psi \rangle.$$

Коэффициенты Стевенса α_n для основных мультиплетов редкоземельных ионов в рассел-саундеровском приближении приведены в табл. 2.3.

Обобщенная модель кристаллического поля и определение параметров B_n^{mv} . Полученный гамильтониан кристаллического поля имеет гораздо большую общность, чем сама электростатическая модель, которая использовалась при его выводе. Когда говорилось о "стандартной параметризации" взаимодействий редкоземельного иона с кристаллическим окружением, то имелось в виду представление этих взаимодействий именно в форме гамильтониана (8) или (4). Выше фактически была описана процедура параметризации электростатического взаимодействия.

К сожалению, критерий применимости электростатической модели (отсутствие перекрытия распределений зарядов электронов парамагнитного иона и лигандов) не выполняется даже для редкоземельных ионов, поэтому электростатическая модель не описывает реальных энергетических спектров этих ионов в кристаллах. Считая адекватной только форму гамильтониана (8), можно попытаться определить его параметры B_n^{mv} из наилучшего согласия экспериментально наблюдаемых и рассчитываемых с его помощью расщеплений энергетических уровней ионов в кристаллическом поле. Оказывается, что полученные таким образом параметры B_n^{mv} (эксп) во многих случаях даже по порядку величин отличаются от параметров электростатической модели B_n^{mv} (мод). К некоторому улучшению соответствия параметров B_n^{mv} (эксп) и B_n^{mv} (мод) приводит учет экранировки 4f-электронов внешними 5s- и 5p-оболочками, которая уменьшает величину эффективного потенциала, непосредственно действующего

Таблица 2.3

Параметры Стевенса α_n и факторы Ланде g_J для основных мультиплетов редкоземельных ионов

Ион R^{3+}	α_2	α_4	α_6	g_J
Ce ³⁺	$\frac{-2}{5 \cdot 7}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	0	$\frac{6}{7}$
Pr ³⁺	$\frac{-2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^4 \cdot 17}{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{4}{5}$
Nd ³⁺	$\frac{-7}{3^2 \cdot 11^2}$	$\frac{-2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{-5 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$	$\frac{8}{11}$
Pm ³⁺	$\frac{2 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2^3 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$	$\frac{3}{5}$
Sm ³⁺	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	0	$\frac{2}{7}$
Tb ³⁺	$\frac{-1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-1}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{3}{2}$
Dy ³⁺	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{4}{3}$
Ho ³⁺	$\frac{-1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{5}{4}$
Er ³⁺	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{6}{5}$
Tm ³⁺	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{7}{6}$
Yb ³⁺	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$	$\frac{-2}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{8}{7}$

на 4f-электроны (что проявляется главным образом в уменьшении абсолютных величин параметров $B_2^{m\nu}$ (мод)), однако и в этом случае различия между $B_n^{m\nu}$ (мод) и $B_n^{m\nu}$ (эксп) остаются довольно значительными.

Именно поэтому в современной трактовке оператор (8) рассматривается как эффективный гамильтониан, учитывающий и электростатическое поле, и экранировку его внешними электронами редкоземельного иона, и эффекты ковалентности и т.д., а коэффициенты $B_n^{m\nu}$ — как феноменологические параметры, определяемые путем подгонки собственных значений (спектра) эффективного гамильтониана к наблюдаемым спектрам редкоземельных ионов в кристалле*). В таком подходе определяемые из экспериментальных данных величины феноменологических параметров кристаллического поля в дальнейшем служат "пробным камнем" для оценки адекватности той или иной модели, описывающей взаимодействие редкоземельного иона с кристаллическим окружением, и выяснения реаль-

*) Это прямой метод определения параметров гамильтониана $\mathcal{H}_{кр}$. Их значения могут быть также найдены косвенными методами из магнитных измерений (восприимчивости, намагниченности), измерений неупругого рассеяния нейтронов, рассеяния поляризованного света и т.д.

ных механизмов расщепления энергетических уровней редкоземельных ионов в кристаллах.

При обсуждении общих вопросов теории кристаллического поля чаще всего используется разложение гамильтониана $\mathcal{H}_{кр}$ по неприводимым тензорным операторам (6), причем в этом разложении параметры Стевенса отдельно не выделяются:

$$\mathcal{H}_{кр} = \sum_{kq} B_k^q C_q^{[k]}. \quad (9)$$

Разложение (9) может быть получено вне конкретной модели кристаллического поля при некоторых довольно общих предположениях [4].

§ 2. Симметрия кристаллического окружения.

Энергетический спектр и волновые функции редкоземельного иона в кристаллическом поле

Симметрия позиции, занимаемой редкоземельным ионом в кристалле, определяет характер энергетического спектра и вид волновых функций иона; учет этой симметрии приводит к уменьшению числа независимых параметров в гамильтониане кристаллического поля $\mathcal{H}_{кр}$ *). Мы рассмотрим 4 типа позиций — с кубическим и гексагональным кристаллическим полем, а также позиции, симметрия которых описывается точечными группами симметрии D_2 и C_s . Эти позиции наиболее характерны для редкоземельных ионов в магнитоупорядоченных кристаллах. Прежде, однако, напомним две общие и очень полезные теоремы, касающиеся кратности вырождения энергетических уровней иона в кристаллическом поле. Это теоремы Крамерса и Яна — Теллера.

Теорема Крамерса [5]. Эта теорема утверждает, что в отсутствие магнитного поля (или магнитного порядка в кристалле) кратность вырождения энергетических уровней иона с нечетным числом электронов не может быть меньше 2. Таким образом, в случае редкоземельных ионов с нечетным числом $4f$ -электронов при максимально возможном расщеплении мультиплета образуется система двукратно вырожденных уровней — крамерсовских дублетов.

Теорема Яна — Теллера [6]. Если основное состояние иона в кристаллическом поле является вырожденным (исключая случай крамерсовского вырождения), то окружение иона не может быть устойчивым. Спонтанная перестройка решетки, возникающая вследствие развития неустойчивости, приводит к понижению симметрии кристаллического поля и снятию вырождения основного состояния **). Это означает, что редкоземельные ионы с четным числом $4f$ -электронов с необходимостью имеют синглетное основное состояние.

При полном отсутствии симметрии в расположении лигандов, окружающих редкоземельный ион, кристаллическое поле описывается эквивалентным гамильтонианом $\mathcal{H}_{кр}$ общего вида (2.1.4) или (2.1.8), содержащим

*) При суммировании потенциалов, создаваемых симметрично расположенными лигандами, некоторые коэффициенты в разложении (2.1.1) обращаются в нуль, так что учет симметрии позиции на самом деле осуществляется автоматически.

***) Более подробно теорема Яна — Теллера обсуждается в § 10.1.

27 независимых параметров. Редкоземельные ионы довольно часто занимают в магнитоупорядоченных кристаллах низкосимметричные позиции (например, C_2 или D_2). Хотя число независимых параметров в гамильтониане $\mathcal{H}_{кр}$ для таких позиций уменьшается, но не настолько, чтобы в общем случае проиллюстрировать зависимость спектра и волновых функций иона в кристаллическом поле от величины этих параметров. Может быть, поэтому в существующих монографиях (см., например, [1, 7]) даже для редкоземельных ионов обычно рассматриваются высокосимметричные кристаллические поля (кубическое, гексагональное). Мы же в первую очередь и более подробно рассмотрим позиции с низкой симметрией и попытаемся на простых примерах показать влияние низкосимметричного кристаллического поля на вид волновых функций и характер энергетического спектра редкоземельного иона.

Кристаллическое поле с симметрией C_2 . Кристаллическое поле такой симметрии действует на редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах, имеющих искаженную σ -структуру перовскита (ортоферриты, ортохромиты и т.п.)*). Точечная группа C_2 , описывающая симметрию позиции иона, состоит из двух элементов симметрии — тождественного преобразования E и зеркальной плоскости σ_h . В этом случае в системе координат с осью z , перпендикулярной зеркальной плоскости, гамильтониан $\mathcal{H}_{кр}$ принимает вид

$$\mathcal{H}_{кр} = \sum_n \alpha_n B_n^0 O_n^0 + \sum_{nm} \alpha_n (B_n^m C O_n^m + B_n^m S \Omega_n^m), \quad (1)$$

где в отличие от выражения (2.1.8) суммирование ведется только по четным m .

Эквивалентные операторы с нечетными m отсутствуют из-за зеркальной симметрии (преобразование отражения в плоскости приводит к изменению знака у этих операторов, а гамильтониан $\mathcal{H}_{кр}$ должен быть, очевидно, инвариантным относительно этого преобразования). Таким образом, в позициях с симметрией C_2 кристаллическое поле описывают 15 независимых параметров. По сравнению со случаем отсутствия какой-либо симметрии число параметров кристаллического поля уменьшается почти в 2 раза, но все же остается довольно большим. В частности, возникают значительные трудности в определении этих параметров из экспериментальных данных (спектров и т.д.): их оценка, по-видимому, возможна только с одновременным использованием некоторых модельных приближений [8, 9].

Оператор $\mathcal{H}_{кр}$ связывает две волновые функции $|JM\rangle \equiv |M\rangle$ и $|JM'\rangle \equiv |M'\rangle$ только при $|M' - M| = 2p$ (p — целое число). Это следует из того факта, что в выражении (1) отсутствуют операторы O_n^m , Ω_n^m с нечетными m , а матричные элементы $\langle M' | O_n^m | M \rangle$ и $\langle M' | \Omega_n^m | M \rangle$ отличны от нуля только при $|M' - M| = m$. Таким образом, матрица гамильтониана (1) на волновых функциях $|JM\rangle \equiv |M\rangle$ мультиплетта с данным значением квантового числа J разбивается на два блока, т.е. в кристаллическом поле с симметрией C_2 имеется два типа волновых функций.

*) Кристаллическая структура этих соединений рассматривается в § 14.1.

Для некрамерсовских ионов (с четным числом $4f$ -электронов и целым J) это функции, преобразующиеся по одномерным неприводимым представлениям A_1 и A_2 точечной группы C_2 :

$$|A_1\rangle = \sum_{M=2p} C_M^{(1)} |M\rangle, \quad |A_2\rangle = \sum_{M=2p+1} C_M^{(2)} |M\rangle, \quad (2)$$

где коэффициенты $C_M^{(i)}$ зависят от величин параметров кристаллического поля. Функция $|A_1\rangle$ инвариантна, а функция $|A_2\rangle$ меняет знак при отражении в плоскости симметрии кристаллического поля.

Мультиплеты некрамерсовского иона расщепляются на синглеты, и каждый синглет можно охарактеризовать представлением, по которому преобразуется его волновая функция. В некоторых случаях в позициях C_5 наблюдается квазидублетная структура спектров некрамерсовских ионов [9, 10]. Квазидублет образуют два близко расположенных синглетных уровня, волновые функции которых могут относиться к одному или к разным представлениям A_1, A_2 (от последнего обстоятельства зависит характер "расщепления" квазидублета в магнитном или обменном поле).

В случае крамерсовских ионов (с нечетным числом $4f$ -электронов и полуцелым J) матрица $\|\mathcal{H}_{\text{кр}}\|$ разбивается на два комплексно сопряженных блока с одинаковыми собственными значениями. Спектр иона в кристаллическом поле состоит из крамерсовских дублетов; каждый дублет описывается крамерсово сопряженными волновыми функциями

$$|+\rangle = \sum_{p=0}^{J-1/2} C_p |M=J-2p\rangle, \quad |-\rangle = \sum_{p=0}^{J-1/2} C_p^* |M=2p-J\rangle. \quad (3)$$

Как и в (2), коэффициенты C_p определяются величинами параметров кристаллического поля (для каждого дублета свой набор коэффициентов C_p).

П р и м е р ы. В качестве иллюстрации рассмотрим расщепление в кристаллическом поле с симметрией C_5 мультиплета некрамерсовского иона с $J=2$ и мультиплета крамерсовского иона с $J=5/2$. Такие значения J выбраны не случайно. С одной стороны, это минимальные J , при которых в волновых функциях (2), (3) еще отражается отличие C_5 -позиций от позиций с более высокой симметрией (например, D_2), а с другой стороны, при $J=2$ и $J=5/2$ в гамильтониане (1) можно отбросить слагаемые с $n=6$ *). Учитывая чисто иллюстративный характер рассматриваемых примеров, положим также $B_4^c = B_4^s = 0$, т.е. будем решать задачу диагонализации матрицы гамильтониана

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = B_{20} O_2^0 + B_{22}^c O_2^2 + B_{22}^s O_2^2 + B_{40} O_4^0 + B_{42}^0 O_4^2 + B_{42}^c O_4^2, \quad (4)$$

где $B_{n0} = \alpha_n B_n^0$, $B_{nm}^\nu = \alpha_n B_n^{m\nu}$. Основные качественные особенности результатов, получаемых из гамильтониана (4), сохраняются и при $B_4^{4\nu} \neq 0$.

*) Матричные элементы $\langle JM^s | O_n^m | JM \rangle$ отличны от нуля только при $n < 2J$.

1. $J = 2$. В этом случае два блока матрицы $\|\mathcal{H}_{\text{кр}}\|$ на волновых функциях $|J = 2, M\rangle$ имеют следующий вид:

$$A_1 = \begin{array}{c|ccc} M & 2 & 0 & -2 \\ \hline & a_1 & b_1^* & 0 \\ 0 & b_1 & a_2 & b_1^* \\ -2 & 0 & b_1 & a_1 \end{array}, \quad A_2 = \begin{array}{c|cc} M & 1 & -1 \\ \hline & a_3 & b_2^* \\ -1 & b_2 & a_3 \end{array}, \quad (5)$$

где величины a_i, b_i определяются параметрами гамильтониана (4) и матричными элементами операторов O_n^m, Ω_n^m (*), например, $a_1 = 6B_{20} + 12B_{40}$, $b_1 = 6^{1/2}(B_{22}^c + 3B_{42}^c) + i(B_{22}^s + 3B_{42}^s)$ и т.д.

Собственные значения матрицы $\|\mathcal{H}_{\text{кр}}\|$, т.е. энергии уровней, на которые расщепляется мультиплет иона с $J = 2$ в кристаллическом поле, находятся путем диагонализации блоков (5). Получаем 5 синглетов со следующими энергиями и волновыми функциями:

$$\begin{aligned} E_1 &= a_1, \quad \Psi_1 = 2^{-1/2}(|2\rangle - e^{2i\varphi_1}| -2\rangle); \\ E_{2,3} &= \frac{1}{2}\{a_1 + a_2 \pm [(a_1 - a_2)^2 + 8|b_1|^2]^{1/2}\} \equiv a_1 - \lambda_{\pm}, \\ \Psi_{2,3} &= (2 + \lambda_{\pm}^2)^{-1/2}(|2\rangle + \lambda_{\pm} e^{i\varphi_1}|0\rangle + e^{2i\varphi_1}| -2\rangle); \\ E_{4,5} &= a_3 \pm |b_2|, \quad \Psi_{4,5} = 2^{-1/2}(|1\rangle \pm e^{i\varphi_2}| -1\rangle), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\varphi_i = \arg b_i$, т.е. $b_i = |b_i|e^{i\varphi_i}$. Функции $\Psi_{1,2,3}$ преобразуются по неприводимому представлению A_1 , а функции $\Psi_{4,5}$ — по неприводимому представлению A_2 группы C_3 .

2. $J = 5/2$. В этом случае матрица $\|\mathcal{H}_{\text{кр}}\|$ разбивается на два комплексно сопряженных блока. Первый блок:

$$\begin{array}{c|ccc} M & 5/2 & 1/2 & -3/2 \\ \hline 5/2 & a_1 & b_1^* & 0 \\ 1/2 & b_1 & a_2 & b_2^* \\ -3/2 & 0 & b_2 & a_3 \end{array}, \quad (7)$$

где $a_1 = -10B_{20} + 60B_{40}$, $a_2 = -8B_{20} + 120B_{40}$ и т.д. Второй блок построен на функциях $| -5/2\rangle, | -1/2\rangle$ и $|3/2\rangle$.

Очевидно, что собственные значения матрицы (7) и комплексно сопряженной ей матрицы (второго блока) совпадают, поэтому энергии E_n трех кramerсовских дублетов, на которые расщепляется мультиплет иона с $|J = 5/2\rangle$, можно находить путем диагонализации одного из блоков. Мы не будем выписывать громоздкие формулы для E_n , а приведем только вид волновых функций дублетов, считая, что энергии дублетов известны.

В общем случае (когда $E_n \neq a_1, a_2, a_3$) волновые функции n -го дублета имеют вид

$$|n_{\pm}\rangle = k_n^{-1/2}(|\pm 5/2\rangle + \beta_n e^{\pm i\varphi_1}|\pm 1/2\rangle + \gamma_n e^{\pm i(\varphi_1 + \varphi_2)}|\mp 3/2\rangle), \quad (8)$$

*) Для нахождения этих матричных элементов проще всего воспользоваться таблицами, приведенными, например, в [1, 2].

где коэффициенты β_n, γ_n определяются формулами

$$\beta_n = (a_1 - E_n)/|b_1|, \quad \gamma_n = (|b_1|/|b_2|)[(a_1 - E_n)/(a_3 - E_n)],$$

$k_n^{-1/2} = (1 + \beta_n^2 + \gamma_n^2)^{-1/2}$ — нормировочный множитель; для матричных элементов b_i в (7) использовано представление $b_i = |b_i| e^{i\varphi_i}$. Верхние знаки в (8) соответствуют волновой функции, определяемой при диагонализации блока (7), нижние — крамерово сопряженной волновой функции, определяемой из комплексно сопряженного блока при том же собственном значении E_n .

Волновые функции (8) мы будем использовать ниже для иллюстрации характера расщеплений крамеровских дублетов в магнитном поле.

Кристаллическое поле с симметрией D_2 . Такое кристаллическое поле реализуется, например, в редкоземельных гранатах и изоморфных им соединениях, где редкоземельные ионы занимают додекаэдрические позиции, описываемые точечной группой симметрии D_2 *). Точечная группа D_2 содержит 4 элемента: тождественное преобразование E и повороты на 180° вокруг трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка (C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}). Нетрудно убедиться, что в системе координат, связанной с поворотными осями симметрии (т.е. при ориентации осей x, y, z системы координат вдоль осей симметрии), гамильтониан рассматриваемого кристаллического поля примет вид

$$\mathcal{H}_{кр} = \alpha_2(B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2) + \alpha_4(B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4) + \alpha_6(B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6), \quad (9)$$

где $B_n^m \equiv B_n^{m,c}$.

В отличие от случая более низкой C_3 -симметрии в гамильтониане $\mathcal{H}_{кр}$ отсутствуют эквивалентные операторы Ω_n^m , так что все матричные элементы этого гамильтониана действительны. Число параметров кристаллического поля уменьшается до 9. Однако, как и в C_3 -позициях, в кристаллическом поле с симметрией D_2 мультиплеты некрамеровских ионов расщепляются на синглеты, а мультиплеты крамеровских ионов — на дублеты, т.е. реализуется максимально возможное расщепление мультиплетов.

Номенклатура возникающих энергетических уровней определяется неприводимыми представлениями точечной группы D_2 . В случае некрамеровских ионов — это одномерные неприводимые представления Γ_i ($i = 1 - 4$); волновая функция каждого синглета является линейной комбинацией приведенных в табл. 2.4 функций, преобразующихся по соответствующему (характеризующему синглет) представлению.

Матрица $\|\mathcal{H}_{кр}\|$ на волновых функциях мультиплетов с полуцелым J разбивается на два идентичных блока; крамерово сопряженные волновые функции дублетов имеют вид (3) с действительными коэффициентами C_p .

Примеры. Для иллюстрации изложенного вновь обратимся к мультиплетам с $J = 2$ и $J = 5/2$.

*) Подробнее о кристаллической структуре этих соединений см. в гл. 12.

Таблица 2.4

Трансформационные свойства операторов J_k и волновых функций в точечной группе симметрии D_2

Неприводимое представление	Характеры $E C_{2x} C_{2y} C_{2z}$			J_k	$J = 2k$	M	$J = 2k + 1$	M
$\Gamma_1(A)$	1	1	1	1	$2^{-1/2}(JM\rangle + J, -M\rangle)$	$2n$	$2^{-1/2}(JM\rangle - J, -M\rangle)$	$2n$
$\Gamma_2(B_1)$	1	-1	-1	J_z	$2^{-1/2}(JM\rangle - J, -M\rangle)$	$2n$	$2^{-1/2}(JM\rangle + J, -M\rangle)$	$2n$
$\Gamma_3(B_2)$	1	-1	1	J_y	$2^{-1/2}(JM\rangle - J, -M\rangle)$	$2n+1$	$2^{-1/2}(JM\rangle + J, -M\rangle)$	$2n+1$
$\Gamma_4(B_3)$	1	1	-1	J_x	$2^{-1/2}(JM\rangle + J, -M\rangle)$	$2n+1$	$2^{-1/2}(JM\rangle - J, -M\rangle)$	$2n+1$

Применение операции симметрии к волновым функциям или операторам J_k соответствует их умножению на ± 1 , что отражено в колонке характеров элементов группы D_2 .

1. $J = 2$. Энергии и волновые функции синглетов получаются из (6) (случай C_2 -симметрии), если положить $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$. Для волновых функций имеем

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 2^{-1/2} (|2\rangle - |-2\rangle), \\ \Psi_{2,3} &= (2 + \lambda_{\pm}^2)^{-1/2} (|2\rangle + \lambda_{\pm} |0\rangle + |-2\rangle), \\ \Psi_{4,5} &= 2^{-1/2} (|1\rangle \pm |-1\rangle). \end{aligned} \quad (10)$$

Согласно табл. 2.4 функции Ψ_1, Ψ_4, Ψ_5 преобразуются соответственно по неприводимым представлениям $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4$ группы D_2 , а волновые функции синглетов с энергиями E_2 и E_3 являются линейными комбинациями функций $|0\rangle$ и $2^{-1/2} (|2\rangle + |-2\rangle)$, преобразующихся по неприводимому представлению Γ_1 .

2. $J = 5/2$. Для перехода к D_2 -симметрии в волновых функциях (8) нужно положить $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$. Крамерсово сопряженные волновые функции n -го дублета принимают вид

$$|n_{\pm}\rangle = \kappa_n^{-1/2} (|\pm 5/2\rangle + \beta_n |\pm 1/2\rangle + \gamma_n |\mp 3/2\rangle) \quad (11)$$

с действительными коэффициентами β_n, γ_n .

Гексагональное кристаллическое поле. Гамильтониан гексагонального кристаллического поля можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = \alpha_2 B_2^0 O_2^0 + \alpha_4 B_4^0 O_4^0 + \alpha_6 (B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2). \quad (12)$$

Такое кристаллическое поле действует на редкоземельные ионы, занимающие позиции, симметрия которых связана с наличием или поворотной оси 6-го порядка, или поворотной оси 3-го порядка в сочетании с перпендикулярной ей зеркальной плоскостью (точечные группы C_6, C_{3h}, C_{6h} ,

D_{6h} и т.д.). При записи гамильтониана $\mathcal{H}_{кр}$ для этих позиций в форме (12) предполагается, что ось z декартовой системы координат совпадает с осью 6-го (3-го) порядка, а осей x и y направлены вдоль дополнительных элементов симметрии в перпендикулярной плоскости (например, вдоль осей 2-го порядка в случае группы D_{6h}). Если ориентация осей x, y не фиксируется симметрией (группы C_6, C_{3h}, C_{6h}), то формально в гамильтониан $\mathcal{H}_{кр}$ должен входить также член $\alpha_6 B_6^{\zeta_5} \Omega_6^6$, но и в этом случае путем соответствующего поворота системы координат вокруг оси 6-го (3-го) порядка можно привести оператор $\mathcal{H}_{кр}$ к виду (12).

Кристаллическое поле, описываемое гамильтонианом (12), реализуется, например, в редкоземельных металлах и в некоторых интерметаллических соединениях редких земель с переходными d -металлами (RCo_5, RFe_5 и т.д.).

Гамильтониан (12) обладает уже достаточно высокой симметрией и поэтому не полностью снимает вырождение мультиплетов некрамерсовских ионов. В гексагональном кристаллическом поле мультиплеты некрамерсовского иона расщепляются на синглеты и дублеты в отличие от полного расщепления на синглеты в более низкосимметричных полях (D_2, C_2). Число образующихся дублетов и синглетов при каждом конкретном значении J можно найти из табл. 2.5.

Таблица 2.5

Расщепления мультиплетов ионов в кристаллических полях различной симметрии

J	Расщепление в кристаллическом поле ^{*)}		
	кубическое	гексагональное	C_5, D_2
0	1 (1)	1 (1)	1 (1)
1	1 (3)	1 (1) + 1 (2)	3 (1)
2	1 (2) + 1 (3)	1 (1) + 2 (2)	5 (1)
3	1 (1) + 2 (3)	3 (1) + 2 (2)	7 (1)
4	1 (1) + 1 (2) + 2 (3)	3 (1) + 3 (2)	9 (1)
5	1 (2) + 3 (3)	3 (1) + 4 (2)	11 (1)
6	2 (1) + 1 (2) + 3 (3)	5 (1) + 4 (2)	13 (1)
7	1 (1) + 1 (2) + 4 (2)	5 (1) + 5 (2)	15 (1)
8	1 (1) + 2 (2) + 4 (3)	5 (1) + 6 (2)	17 (1)
1/2	1 (2)	1 (2)	1 (2)
3/2	1 (4)	2 (2)	2 (2)
5/2	1 (2) + 1 (4)	3 (2)	3 (2)
7/2	2 (2) + 1 (4)	4 (2)	4 (2)
9/2	1 (2) + 2 (4)	5 (2)	5 (2)
11/2	2 (2) + 2 (4)	6 (2)	6 (2)
13/2	3 (2) + 2 (4)	7 (2)	7 (2)
15/2	2 (2) + 3 (4)	8 (2)	8 (2)

(*) Цифры в круглых скобках указывают кратность вырождения уровня (запись 1 (2) + 3 (3), например, означает, что мультиплет расщепляется на 1 дублет и 3 триплет).

Например, при $J = 2$ образуются 2 дублета и 1 синглет. Действительно, для этого значения J матрица $\|\mathcal{H}_{\text{кр}}\|$ диагональна, поскольку в гамильтониане (12) не нужно учитывать два последних члена с $n = 6$; поэтому сразу же получаем два дублета с энергиями

$$E_1 = \langle \pm 2 | \mathcal{H}_{\text{кр}} | \pm 2 \rangle = 6B_{20} + 12B_{40},$$

$$E_2 = \langle \pm 1 | \mathcal{H}_{\text{кр}} | \pm 1 \rangle = -3B_{20} - 48B_{40}$$

и волновыми функциями $|\pm 2\rangle, |\pm 1\rangle$ соответственно и синглет с энергией

$$E_3 = \langle 0 | \mathcal{H}_{\text{кр}} | 0 \rangle = -6B_{20} + 72B_{40}$$

и волновой функцией $|0\rangle$.

При $m \neq 0$. Основной мультиплет 3H_6 иона Tb^{3+} в гексагональном поле. Диагонализация матрицы $\|\mathcal{H}_{\text{кр}}\|$ гамильтониана (12) выполняется элементарно и при больших значениях J .

Рассмотрим, например, расщепление в гексагональном кристаллическом поле основного мультиплета 3H_6 ($J = 6$) иона Tb^{3+} . Очевидно, что оператор (12) связывает две волновые функции $|M\rangle$ и $|M'\rangle$ только при $|M - M'| = 0, 6$, поэтому матрица $\|\mathcal{H}\|$ разбивается на 6 блоков. Блоки A_i определяют матричными элементами оператора $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ на следующих наборах функций: $A_1 \rightarrow |6\rangle, |0\rangle, |-6\rangle$; $A_2 \rightarrow |3\rangle, |-3\rangle$; $A_3 \rightarrow |5\rangle, |-1\rangle$; $A_4 \rightarrow |-5\rangle, |1\rangle$; $A_5 \rightarrow |4\rangle, |-2\rangle$; $A_6 \rightarrow |-4\rangle, |2\rangle$.

Нетрудно убедиться, что блоки A_1 и A_2 по своей структуре совпадают с блоками (5) при действительных значениях матричных элементов b_i (т.е. для случая D_2 -симметрии), причем функциям $|\pm 6\rangle, |\pm 3\rangle, |0\rangle$ для $J = 6$ соответствуют функции $|\pm 2\rangle, |\pm 1\rangle, |0\rangle$ для $J = 2$. Поэтому диагонализация этих блоков дает 5 синглетов с волновыми функциями

$$\Psi_1 = 2^{-1/2} (|6\rangle - |-6\rangle),$$

$$\Psi_{2,3} = (2 + \lambda_{\pm}^2)^{-1/2} (|6\rangle + \lambda_{\pm} |0\rangle + |-6\rangle), \quad (13a)$$

$$\Psi_{4,5} = 2^{-1/2} (|3\rangle \pm |-3\rangle)$$

(ср. с волновыми функциями (10) для случая D_2 -симметрии).

Собственные значения блока A_3 совпадают с собственными значениями блока A_4 (эти блоки идентичны). Получаем два дублета с энергиями E_6 и E_7 и волновыми функциями

$$\Psi_{6,7}^{\pm} = (1 + \beta_{6,7}^2)^{-1/2} (|\pm 5\rangle + \beta_{6,7} |\pm 1\rangle), \quad (13b)$$

где коэффициенты β_6, β_7 зависят от конкретных величин параметров кристаллического поля.

Идентичны и блоки A_5, A_6 . Имеем еще два дублета с энергиями E_8, E_9 и волновыми функциями

$$\Psi_{8,9}^{\pm} = (1 + \beta_{8,9}^2)^{-1/2} (|\pm 4\rangle + \beta_{8,9} |\mp 2\rangle). \quad (13b)$$

Таким образом, в кристаллическом поле с гексагональной симметрией мультиплет с $J = 6$ расщепляется на 5 синглетов и 4 дублета в полном соответствии с табл. 2.5.

Конкретный пример расщепления основного мультиплета иона Tb^{3+} в гексагональном поле иллюстрируется рис. 2.1. Параметры гамильтониана

Рис. 2.1 Спектр и волновые функции иона Tb^{3+} в монокристалле Y (1 ат.% Tb). Параметры кристаллического поля: $B_{2,0} = 0,945$ К, $B_{4,0} = 0,590 \cdot 10^{-3}$ К, $B_6^0 = -0,145 \cdot 10^{-4}$ К, $B_6^6 = 0,1 \cdot 10^{-3}$ К. Волновые функции: $|m\rangle^s = (1/\sqrt{2})(|m\rangle + |-m\rangle)$, $|m\rangle^a = (1/\sqrt{2})(|m\rangle - |-m\rangle)$

(12), волновые функции и энергетический спектр были получены из измерений магнитной восприимчивости и анизотропии в базисной плоскости ионов Tb^{3+} в монокристалле Y (порядка 1 ат.% Tb) [11].

Основным состоянием в кристаллическом поле является случайный триплет, образованный совпадающими по энергии синглетом 2 или 3 и дублетом 6 или 7, а самый верхний уровень является случайным дублетом, который образован синглетом 1 и одним из синглетов 2, 3 (номенклатура уровней определяется индексами у волновых функций (13)).

Что касается крмерсовских ионов, то в гексагональном кристаллическом поле по-прежнему осуществляется максимально возможное расщепление их мультиплетов — на крмерсовские дублеты.

Пример. Основные мультиплеты ионов Dy^{3+} (${}^6H_{15/2}$) и Er^{3+} (${}^4I_{15/2}$). Матрица $\|K_{кр}\|$ при $J = 15/2$ разбивается на 6 блоков: $A_1^{\pm} \rightarrow |\pm 15/2\rangle, |\pm 3/2\rangle, |\mp 9/2\rangle$; $A_2^{\pm} \rightarrow |\pm 13/2\rangle, |\pm 1/2\rangle, |\mp 11/2\rangle$; $A_3^{\pm} \rightarrow |\pm 7/2\rangle, |\mp 5/2\rangle$. Блоки A_1^+ и A_1^- идентичны, они соответствуют крмерсово сопряженным волновым функциям дублетов. Энергии дублетов можно находить путем диагонализации блоков A_1^+ или блоков A_1^- . В результате получаем 3 дублета с волновыми функциями

$$\Psi_{1j}^{\pm} = (1 + \beta_{1j}^2 + \gamma_{1j}^2)^{-1/2} (|\pm 15/2\rangle + \beta_{1j} |\pm 3/2\rangle + \gamma_{1j} |\mp 9/2\rangle), \quad (14a)$$

3 дублета с волновыми функциями

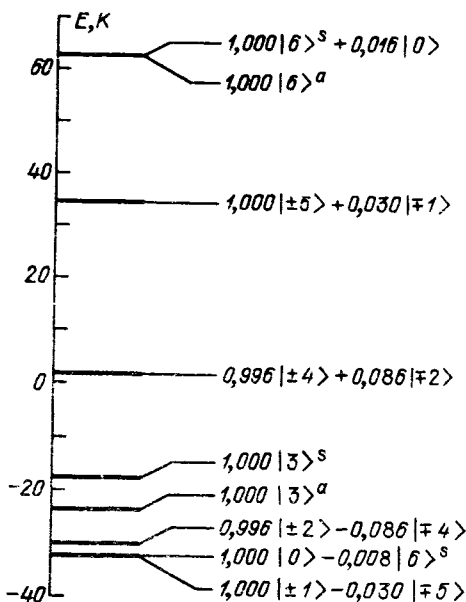
$$\Psi_{2j}^{\pm} = (1 + \beta_{2j}^2 + \gamma_{2j}^2)^{-1/2} (|\pm 13/2\rangle + \beta_{2j} |\pm 1/2\rangle + \gamma_{2j} |\mp 11/2\rangle) \quad (14б)$$

и 2 дублета с волновыми функциями

$$\Psi_{3k}^{\pm} = (1 + \beta_{3k}^2)^{-1/2} (|\pm 7/2\rangle + \beta_{3k} |\mp 5/2\rangle) \quad (14в)$$

($j = 1, 2, 3; k = 1, 2$).

Расщепления основных мультиплетов ионов Dy^{3+} и Er^{3+} в монокристалле Y (с добавкой Er или Dy), полученные из магнитных измерений Хьюгом и Туборгом [11, 12], приведены на рис. 2.2 и 2.3. Очевидно, что даже при



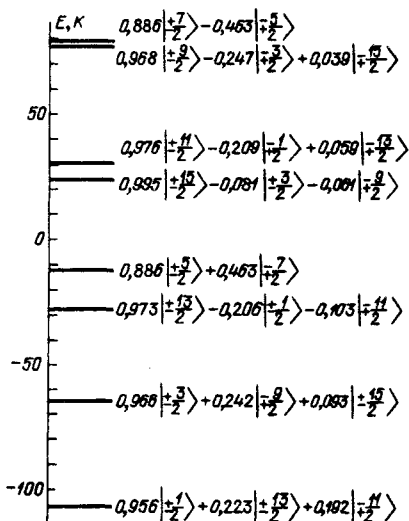


Рис. 2.2. Спектр и волновые функции иона Dy^{3+} в монокристалле Y (0,141 ат. % Dy). Параметры кристаллического поля: $B_{20} = 0,321$ К, $B_{40} = -0,293 \cdot 10^{-3}$ К, $B_{60} = 0,418 \cdot 10^{-4}$ К, $B_{66} = -0,333 \cdot 10^{-3}$ К

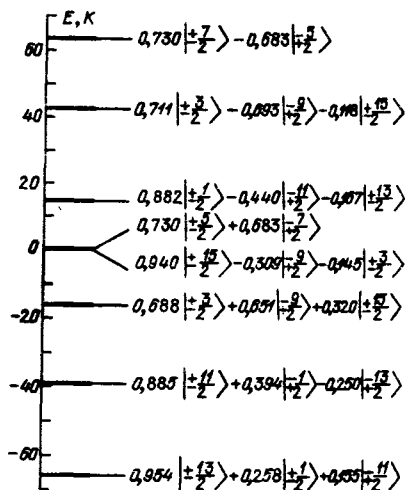


Рис. 2.3. Спектр и волновые функции иона Er^{3+} в монокристалле Y (0,14 ат. % Er). Параметры кристаллического поля: $B_{20} = -0,309$ К, $B_{40} = 0,600 \cdot 10^{-3}$ К, $B_{60} = 0,243 \cdot 10^{-4}$ К, $B_{66} = -0,279 \cdot 10^{-3}$ К

близких значениях параметров B_n^m в гамильтониане (12) спектры для Er^{3+} и Dy^{3+} должны быть различными из-за различия коэффициентов Стевенса α_n для мультиплетов ${}^4I_{15/2}$ и ${}^6H_{15/2}$.

Кристаллическое поле кубической симметрии. Гамильтониан кристаллического поля для позиций с кубической симметрией обычно записывают в виде

$$\mathcal{H}_{кр} = \alpha_4 B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + \alpha_6 B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^6). \quad (15)$$

Такое поле действует на редкоземельные ионы, например, в интерметаллических соединениях типа RFe_2 .

Основные закономерности расщеплений мультиплетов редкоземельных ионов в кубическом поле можно получить из теории групп. Как видно из табл. 2.5, мультиплеты некрамерсовских ионов расщепляются на синглеты, дублеты и триплеты, а крамерсовских ионов — на дублеты и квартеты.

При целых значениях J от 1 до 4 волновые функции всех возникающих в кубическом поле уровней преобразуются по разным представлениям кубической группы O ; в этом случае вид волновых функций определяется только симметрией. Если имеется несколько уровней, относящихся к одному и тому же представлению (например, два триплета Γ_4 при $J = 5$), то волновые функции этих уровней зависят также от конкретных значений параметров $\alpha_4 B_4^0$ и $\alpha_6 B_6^0$ (точнее, от отношения этих параметров). Аналогичная ситуация имеет место и при полуцелых J .

Характер спектра иона в кубическом поле с гамильтонианом (15) фактически зависит от одного параметра — отношения $\alpha_4 B_4^0 / \alpha_6 B_6^0$ (абсолютные значения $\alpha_4 B_4^0$ и $\alpha_6 B_6^0$ влияют на "размах" спектра). Таблицы расщеплений мультиплетов для $J = 2 - 8$ при различных значениях этого отношения содержатся в работе Ли и др. [13].

§ 3. Суперпозиционная модель кристаллического поля

В § 2.1 отмечалось, что электростатическая модель кристаллического поля (в частности, наиболее простой ее вариант — модель точечных зарядов) в лучшем случае дает лишь качественную картину энергетического спектра редкоземельного иона в кристалле. Рассчитываемые в этой модели значения параметров гамильтониана кристаллического поля, как правило, заметно отличаются от экспериментальных значений, которые определяются путем подгонки спектра оператора $\mathcal{H}_{кр}$ в форме (2.1.8) или (2.1.9) к наблюдаемым спектрам иона. Именно поэтому в настоящее время операторы (2.1.8), (2.1.9) принято рассматривать как феноменологические гамильтонианы, позволяющие при соответствующем выборе входящих в них параметров с удовлетворительной точностью описать спектр и волновые функции редкоземельного иона в кристалле.

Хотелось бы, конечно, не только находить из эксперимента наилучший набор феноменологических параметров кристаллического поля, но и использовать эти параметры для выяснения микроскопических механизмов, ответственных за наблюдаемые расщепления энергетических уровней иона. Кроме того, очень часто возникает необходимость экстраполяции параметров кристаллического поля, известных для некоторого соединения, на другое изоморфное соединение с близкими значениями структурных факторов (постоянной решетки, координат ионов в элементарной ячейке). Феноменологический подход не позволяет выполнить такую экстраполяцию, а параметры электростатической модели, хотя и зависят от указанных структурных факторов, имеют очень слабое отношение к реальным параметрам кристаллического поля.

Нужна модель, которая, с одной стороны, была бы более общей, чем электростатическая модель, а с другой стороны, в ней все-таки должны фигурировать параметры, отражающие конкретную геометрию окружения иона и основные характеристики взаимодействий иона с этим окружением. Такую модель, так называемую суперпозиционную модель кристаллического поля, предложили Бредбери и Ньюмен [14].

Суперпозиционная модель основана на двух следующих довольно общих предположениях.

1. Кристаллическое поле можно представить в виде суммы (суперпозиции) кристаллических полей, создаваемых каждым лигандом в отдельности.
2. Кристаллическое поле, создаваемое каждым лигандом, аксиально-симметрично относительно оси "парамагнитный ион — лиганд" (рис. 2.4).

Заметим, что эти предположения естественным образом выполняются в модели точечных зарядов, которая, таким образом, является частным случаем суперпозиционной модели. В самом деле, электростатический потенциал, действующий на парамагнитный ион, представляет собой сумму потенциалов, создаваемых каждым лигандом в отдельности, а сферически-

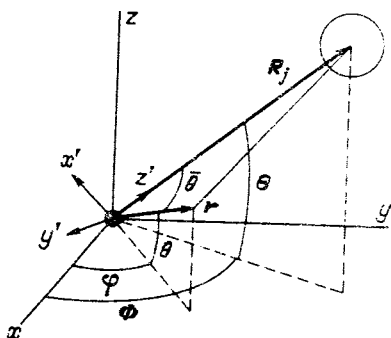


Рис. 2.4. Система "парамагнитный ион — лиганд" (z' — ось симметрии кристаллического поля)

симметричный потенциал лиганда ("точечного заряда" величиной Ze), очевидно, аксиально-симметричен относительно оси "парамагнитный ион — лиганд".

В чем же, собственно, заключается большая общность суперпозиционной модели кристаллического поля? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим представление гамильтониана

кристаллического поля для пары " j -й лиганд — парамагнитный ион" в виде разложения по неприводимым тензорным операторам.

Пусть начало сферической системы координат совпадает с центром парамагнитного иона, а полярная ось направлена вдоль линии, соединяющей этот ион с j -м лигандом, т.е. вдоль радиус-вектора R_j (рис. 2.4). Согласно предположению 2 суперпозиционной модели в этой системе координат гамильтониан кристаллического поля, создаваемого j -м лигандом, аксиально-симметричен относительно полярной оси (оси квантования) и, следовательно, может быть представлен в виде линейной комбинации неприводимых тензорных операторов $C_q^{[k]}(\theta, \varphi)$ с $q = 0$:

$$\mathcal{H}_{\text{кр}}^j = \sum_k b_k(R_j) C_0^{[k]}(\bar{\theta}), \quad (1)$$

где $\bar{\theta}$ — угол между радиус-вектором $4f$ -электрона и вектором R_j (*).

Очевидно, что каждому лиганду соответствует свой набор параметров b_k и для однотипных лигандов, расположенных на одинаковом расстоянии от парамагнитного иона, эти наборы должны совпадать. В предположении 2 не содержится никаких утверждений относительно конкретных значений параметров b_k , в частности, для однотипных лигандов допускается произвольный вид зависимости величин этих параметров от расстояния между лигандом и парамагнитным ионом.

Таким образом, в гамильтониане (1) учитывается вклад аксиально-симметричных частей любых взаимодействий между парамагнитным ионом и j -м лигандом; другими словами, суперпозиционная модель — это феноменологическая модель кристаллического поля для пары "парамагнитный ион — лиганд" (плюс принцип суперпозиции). Именно поэтому суперпозиционная модель носит довольно общий характер и во всяком случае значительно перекрывает модель точечных зарядов.

*) С целью упрощения формул гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{кр}}^j$ записан для случая редкоземельного иона с одним $4f$ -электроном. Его обобщение на многоэлектронный случай очевидно (нужно просто заменить $C_0^{[k]}(\bar{\theta})$ на $\sum_i C_0^{[k]}(\bar{\theta}_i)$). Использование неприводимых тензорных операторов $C_q^{[k]} = \{4\pi/(2k+1)\}^{1/2} Y_k^q$ (в координатном представлении) вместо сферических гармоник в данном случае оказывается более рациональным (упрощается запись формул).

Ниже будет интересно сравнить некоторые результаты, получаемые при использовании суперпозиционной модели кристаллического поля, с теми выводами, которые следуют из модели точечных зарядов. Поэтому приведем вид разложения (1) в том частном случае, когда кристаллическое поле представляет собой электрическое поле точечного заряда.

Энергию $4f$ -электрона в поле точечного заряда $Z_j e$, расположенного на расстоянии R_j от центра парамагнитного иона, можно записать в виде

$$Z_j e^2 / |r - R_j| = Z_j e^2 \sum_n r^n R_j^{-n-1} C_0^{[n]}(\bar{\theta}) \quad (2)$$

(разложение по мультиполям). Соответствующий гамильтониан, действующий на угловую часть волновой функции $4f$ -электрона:

$$\mathcal{H}_{\text{кр}}^j = Z_j e^2 \sum_n \langle r^n \rangle R_j^{-n-1} C_0^{[n]}(\bar{\theta}), \quad n = 2, 4, 6. \quad (3)$$

Сравнивая (1) и (3), мы видим, что в модели точечных зарядов для одноступенчатых лигандов $b_n(R) \sim R^{-n-1}$.

Примем теперь во внимание, что каждый гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{кр}}^j$ типа (1) задан в локальной системе координат ($x'y'z'$ на рис. 2.4), связанной с i -м лигандом. Чтобы получить полный гамильтониан кристаллического поля для данного парамагнитного иона, нужно все "локальные" гамильтонианы преобразовать к одной (кристаллографической) системе координат и провести затем суммирование по всем лигандам. Симметрия позиции, занимаемой парамагнитным (редкоземельным) ионом, учитывается при этом автоматически.

Закон преобразования гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{кр}}^j$ при вращениях системы координат определяется законом преобразования входящих в него неприводимых тензорных операторов. Последние преобразуются с помощью матриц Вигнера $D_{\alpha\beta}^n$ для неприводимых представлений группы вращений. В данном случае, поскольку в гамильтониан (1) входят операторы $C_m^{[n]}$ только с $m = 0$, проще использовать известную теорему сложения для сферических гармоник (или полиномов Лежандра). В результате получаем следующий полный гамильтониан кристаллического поля:

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = \sum_j \mathcal{H}_{\text{кр}}^j = \sum_j \sum_{nm} (-1)^m b_n(R_j) C_{-m}^{[n]}(\Theta_j, \Phi_j) C_m^{[n]}(\theta, \varphi), \quad (4)$$

где Θ_j, Φ_j и θ, φ — угловые координаты радиус-вектора лиганда R_j и радиус-вектора $4f$ -электрона r соответственно в кристаллографической системе координат (рис. 2.4).

Сравним выражение (4) со стандартной записью гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ через неприводимые тензорные операторы:

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = \sum_{nm} B_n^m C_m^{[n]}(\theta, \varphi) \quad (5)$$

(это разложение (2.1.9) в координатном представлении для иона с одним $4f$ -электроном). Между феноменологическими параметрами B_n^m и параметрами $b_n(R_j)$ суперпозиционной модели существует следующая связь:

$$B_n^m = \sum_j (-1)^m b_n(R_j) C_{-m}^{[n]}(\Theta_j, \Phi_j), \quad (6)$$

Если учесть совпадение величин параметров b_n для однотипных лигандов, находящихся на одинаковом расстоянии от парамагнитного иона, то соотношение (6) можно представить в несколько ином виде:

$$B_n^m = \sum_{R_j, \alpha} k_{nm}^{(\alpha)} b_n^{(\alpha)}(R_j), \quad (7)$$

где суммирование ведется только по различным значениям R_j для каждого типа (α) лигандов. Коэффициенты

$$k_{nm}^{(\alpha)}(R_j) = \sum_j (-1)^m C_{-m}^{[n]}(\Theta_j, \Phi_j), \quad R_j, \alpha = \text{const}, \quad (8)$$

так называемые "координационные факторы", определяются угловой координацией однотипных лигандов, равноудаленных от парамагнитного иона, и для данного соединения рассчитываются точно.

При использовании суперпозиционной модели феноменологические параметры B_n^m обычно называют "экспериментальными параметрами", так как они определяются из реальных энергетических спектров редкоземельных ионов (или другими косвенными методами), а величины $b_n(R_j)$ - "внутренними параметрами".

На первый взгляд может показаться, что число внутренних параметров в суперпозиционной модели слишком велико и соотношение (7) практически бесполезно для их оценки из эксперимента. Не следует, однако, забывать, что основной вклад в кристаллическое поле дают ближайшие к парамагнитному иону лиганды из-за очень быстрого уменьшения величин $b_n(R_j)$ при увеличении расстояния между ионом и лигандом. Если же говорить более строго, то для параметров кристаллического поля с $n = 4, 6$ учет вклада только ближайших лигандов несомненно является хорошим приближением (напомним, например, что в модели точечных зарядов $b_4(R) \sim R^{-5}$, $b_6(R) \sim R^{-7}$), тогда как при $n = 2$ нужно, по-видимому, учитывать все кристаллическое окружение данного парамагнитного иона (во всяком случае это необходимо делать для расчета чисто электростатического вклада). Именно поэтому в суперпозиционной модели обычно анализируются только параметры $b_4(R_j)$ и $b_6(R_j)$.

Решение вопроса о том, какие лиганды из окружения парамагнитного иона следует считать "ближайшими", зависит от конкретной геометрии окружения и требуемой точности анализа. Для позиций с достаточно высокой симметрией в первом приближении достаточно ограничиться лигандами, входящими в первую координационную сферу. Интересно, что если все эти лиганды являются однотипными и расположены на одинаковом расстоянии R_1 от парамагнитного иона, то величины относительных параметров кристаллического поля с одним и тем же значением n (но разными m) вообще не должны зависеть от внутренних параметров $b_n(R_1)$. Действительно, в этом случае из (7) получаем (опуская индекс α , так как рассматриваются однотипные лиганды)

$$B_n^m = k_{nm}(R_1) b_n(R_1) \quad (9)$$

и, следовательно,

$$B_n^m / B_n^0 = k_{nm}(R_1) / k_{n0}(R_1), \quad (10)$$

т.е. при любом механизме взаимодействия парамагнитного иона с лигандами величины указанных отношений определяются только координационными факторами (геометрией окружения). Вероятно, этим объясняется тот факт, что в некоторых случаях удается с удовлетворительной точностью описать спектр редкоземельного иона, если подгонять только параметры B_n^0 в гамильтониане $\mathcal{H}_{кр}$, а значения отношений B_n^m/B_n^0 рассчитывать, используя модель точечных зарядов [8, 15].

Если ближайшие одноподобные лиганды расположены на различных расстояниях от парамагнитного иона, то функциональную зависимость внутренних параметров от расстояния удобно аппроксимировать степенным законом

$$b_n(R) = b_n(R_0)(R_0/R)^{fn}, \quad (11)$$

где R_0 — некоторое среднее расстояние до группы ближайших лигандов (предполагается, что значения R_j для всех рассматриваемых лигандов достаточно близки к величине R_0). Таким образом, для каждого значения n (имеются в виду $n = 4, 6$) вводится всего 2 параметра: $b_n(R_0)$ и f_n . Эти параметры дают общую характеристику взаимодействия между парамагнитным ионом и лигандами, ответственного за наблюдаемое расщепление энергетических уровней иона в данном кристалле.

Всесторонний анализ параметров кристаллического поля в некоторых редкоземельных соединениях с использованием суперпозиционной модели был проведен в работах [16, 4, 17]. В качестве примера мы очень кратко изложим основные результаты работы [17], где рассматривались додекаэдрические позиции с симметрией D_2 в редкоземельных гранатах $R_3Ga_5O_{12}$ и $R_3Al_5O_{12}$.

Параметры суперпозиционной модели для додекаэдрических позиций редкоземельных ионов в гранатах. Ближайшее окружение додекаэдрической позиции в гранатах геометрически представляет собой искаженный куб, в углах которого находятся 8 ионов кислорода O^{2-} : 4 иона — на расстоянии R_1 и 4 иона — на расстоянии R_2 от центрального редкоземельного иона. Различие величин R_1 и R_2 незначительно ($\sim 5\%$).

В данном случае соотношение (7) между экспериментальными и внутренними параметрами принимает следующий вид:

$$B_n^m = k_{nm}(R_1)b_n(R_1) + k_{nm}(R_2)b_n(R_2), \quad (12)$$

причем для кристаллического поля с D_2 -симметрией $B_n^m = B_n^{-m}$ и соответственно $k_{nm}(R_1) = k_{n,-m}(R_1)$, $k_{nm}(R_2) = k_{n,-m}(R_2)$ (последние два соотношения получаются автоматически при суммировании по рассматриваемым лигандам*). Таким образом, для $n = 4, 6$ четыре внутренних параметра $b_4(R_1)$, $b_4(R_2)$, $b_6(R_1)$, $b_6(R_2)$ определяют 7 независимых экспе-

*) В этом параграфе мы использовали параметризацию гамильтониана кристаллического поля в форме разложения (2.1.9), где индекс m может быть отрицательным. Не нужно путать параметры B_n^m в этом разложении с параметрами гамильтониана (2.2.9) для позиций с D_2 -симметрией, где разложение ведется по стеновсовским эквивалентным операторам, так что индекс m принимает только положительные значения.

Таблица 2.6

Параметры суперпозиционной модели и экспериментальные параметры кристаллического поля для иона Nd^{3+} в некоторых гранатах

Параметры	GGG		LuGG		YGG	
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория
B_{40}	-2543	-2569	-2582	-2553	-2630	-2601
B_{42}	220	216	203	209	193	201
B_{44}	1126	1114	1064	1114	1063	1136
$B_4(R_1)$	-	971	-	969	-	982
$B_4(R_2)$	-	682	-	686	-	702
t_4	-	9,3	-	9,1	-	8,8
B_{60}	914	1404	901	1107	877	1142
B_{62}	-225	-161	-244	-165	-224	-135
B_{64}	1499	1486	1516	1489	1584	1545
B_{66}	-139	-97	-133	-96	-110	-108
$B_6(R_1)$	-	677	-	680	-	685
$B_6(R_2)$	-	552	-	550	-	587
t_6	-	5,4	-	5,6	-	4,0

риментальных параметров B_n^m ($n = 2, 4, 6$; $m = 0, 2, 4, 6$). Если ввести величину $R_0 = (1/2)(R_1 + R_2)$, то в соответствии с (11) в качестве внутренних параметров можно использовать параметры $b_4(R_0)$, $b_6(R_0)$, t_4 , t_6 .

В табл. 2.6 из работы [17] приведены экспериментальные (полученные ранее автором [18]) и рассчитанные внутренние параметры для иона Nd^{3+} в различных гранатах. Видно, что с помощью всего 4-х параметров удается довольно хорошо описать набор экспериментальных параметров кристаллического поля. Самое интересное, что значения величин t_n , усредненные по всем проанализированным в работе гранатам (не только для иона Nd^{3+} , но и для других редкоземельных ионов), оказались равными

$$t_4 = 9,9 \pm 1,9, \quad t_6 = 3,9 \pm 2,0. \quad (13)$$

Если сравнить их с $t_4 = 5$, $t_6 = 7$ для электростатической модели, то отпадают всякие сомнения в реальности большого незлектростатического вклада в кристаллическое поле.

Удовлетворительные результаты получены и при экстраполяции значений параметров кристаллического поля по ряду гранатов с помощью суперпозиционной модели. Такая экстраполяция очень важна, когда нужно знать параметры кристаллического поля в соединении, для которого отсутствуют экспериментальные данные по спектрам редкоземельного иона, и хорошо известны эти параметры для близкого изоморфного соединения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ. МЕТОД СПИН-ГАМИЛЬТОНИАНА

Кристаллическое поле существенно изменяет характер зеемановского расщепления мультиплетов редкоземельного иона. Для определения магнитных свойств иона в кристалле прежде всего нужно найти зависимость собственных значений матрицы $\| \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z \|$, где \mathcal{H}_Z — зеемановский гамильтониан (1.3.1), от величины и ориентации внешнего магнитного поля. Впервые такую задачу решили Пенни и Шлапп [1] при вычислении магнитной восприимчивости соединения $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Матрица $\| \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z \|$ обычно строится на волновых функциях основного мультиплетта, но в некоторых случаях (ионы Eu^{3+} , Sm^{3+}) необходимо учитывать возбужденные мультиплеты, и тогда используются волновые функции с различными J .

Мы знаем, что в зависимости от типа редкоземельного иона (числа электронов в $4f$ -оболочке) и симметрии кристаллического окружения мультиплеты иона должны расщепляться в кристалле на энергетические уровни с различной степенью вырождения — синглеты, дублеты, триплеты или квартеты. В реальных кристаллах некоторые из этих "симметричных" уровней (т.е. уровней, волновые функции которых преобразуются по определенным неприводимым представлениям группы симметрии гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{кр}}$) могут быть близки по энергии; в результате в спектре иона появляются квазивырожденные уровни — случайные дублеты, триплеты и т.д. (см., например, спектр иона Tb^{3+} в Y на рис. 2.1). Насколько близко друг к другу должны быть расположены симметричные уровни, чтобы их можно было рассматривать как один квазивырожденный уровень энергии, зависит, конечно, от конкретной структуры спектра иона в кристаллическом поле и характера исследуемой задачи.

Расчет собственных значений матрицы $\| \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z \|$ упрощается, если магнитное поле не слишком велико, так что вызываемые им расщепления и сдвиги уровней много меньше энергетических интервалов между этими уровнями (или группами близко расположенных уровней). Влияние магнитного поля на спектр иона легко тогда учесть по теории возмущений, причем часто оказывается также возможным ограничиться изучением только некоторой группы уровней расщепленного мультиплетта. Так, при низкотемпературных исследованиях обычно рассматривают лишь самые нижние энергетические уровни, поскольку только они заселены при низких температурах и дают вклад в статистическую сумму и термодинамический потенциал. В частности, если основное состояние редкоземельного иона (это

может быть синглет, дублет, квазидублет и т.д.) отделено достаточно большим энергетическим интервалом ΔE от возбужденных уровней, то при температурах $T \ll \Delta E$ магнитные свойства иона будут определяться свойствами основного состояния. В этом случае взаимодействие редкоземельного иона с внешним магнитным полем удобно описывать, используя эффективный спин-гамильтониан.

§ 1. Спиновый гамильтониан

Суть метода эффективного спин-гамильтониана заключается в следующем. Предположим, что в спектре иона актуальными (необходимыми для математического описания тех или иных свойств иона) являются s нижних энергетических уровней, которым соответствует r квантовых состояний (волновых функций). Спроецируем гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z$ на подпространство \mathcal{E} , порождаемое выбранными нижними состояниями; на этом подпространстве он будет задаваться эрмитовой матрицей порядка r . Но любую эрмитову матрицу r -го порядка можно представить в виде многочлена из спиновых матриц для спина $S = (r - 1)/2$. Другими словами, в подпространстве \mathcal{E} вводится оператор эффективного спина S' и по аналогии с методом эквивалентных операторов (§ 2.1) гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z$ представляется в виде некоторого (обычно очень простого) разложения по компонентам S'_x, S'_y, S'_z эффективного спина или по определенным комбинациям этих компонент — неприводимым тензорным операторам.

Работая со спин-гамильтонианом, на выбранное подпространство квантовых состояний иона нужно спроецировать и гамильтонианы других взаимодействий — обменных, магнитоупругих и т.д.

Существуют различные методы получения спин-гамильтонианов. В этих методах широко используются свойства симметрии системы, формализм неприводимых тензорных операторов, теория представлений групп. Теоретико-групповой подход особенно эффективен для вырожденных симметричных уровней, поскольку позволяет сразу же записать спин-гамильтониан с очень малым числом неизвестных параметров. При этом используется аналог теоремы Вигнера—Эккарта для конечных групп (Костер [2]).

Следует, однако, отметить, что в чисто теоретико-групповом подходе конкретный вид энергетического спектра иона не принимается во внимание и параметры спин-гамильтониана являются просто подгоночными параметрами, определяемыми из эксперимента. Поэтому представляется интересным метод, предложенный В.И. Черепановым [3], в котором, с одной стороны, вводится спин-гамильтониан с минимально возможным числом параметров (учет симметрии), а с другой стороны, содержится способ вычисления этих параметров (использование теории возмущений).

Метод основан на стационарной теории возмущений, сформулированной в операторной форме.

Пусть полный гамильтониан системы

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \epsilon V, \quad (1)$$

где ϵV — оператор возмущения (в нашем случае $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{кр}}$, $\epsilon V = \mathcal{H}_Z$). Тогда собственные значения энергии для r_m -кратно вырожденного или квазивырожденного (в нулевом приближении) уровня $E_0(m)$ с волновы-

ми функциями $|m_i\rangle$ определяются как решения секулярного уравнения

$$\det \| \langle m_i | \tilde{\mathcal{H}} | m_j \rangle - \delta_{ij} E \| = 0, \quad (2)$$

где $i, j = 1, 2, \dots, m$, а эквивалентный гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}$, оперирующий в подпространстве функций $|m_i\rangle$, имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = & \mathcal{H}_0 + \epsilon V + \epsilon^2 V P V + \epsilon^3 V P V P V - \\ & - \frac{1}{2} \epsilon^3 (V P_0 V P^2 V + V P^2 V P_0 V) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Операторы P_0, P, P^2 в этом выражении определяются следующими формулами:

$$P = \sum_n' (E_m - E_n)^{-1} P_n, \quad P^2 = \sum_n' (E_m - E_n)^{-2} P_n, \quad (4)$$

$$P_0 = \sum_{i=1}^{r_m} |m_i\rangle \langle m_i|, \quad P_n = \sum_{i=1}^{r_n} |n_i\rangle \langle n_i|. \quad (5)$$

Операторы (5) — проекционные операторы, проецирующие волновые функции на подпространства состояний, соответствующих различным (индекс n) вырожденным или квазивырожденным уровням энергии E_n , r — кратности вырождения этих уровней, индекс i нумерует волновые функции n -го уровня. Штрих у суммы по n в выражениях (4) означает условие $n \neq m$. В эквивалентном гамильтониане (3) учтены вклады теории возмущений по взаимодействию V до 3-го порядка включительно.

Теперь можно сформулировать основную идею метода Черепанова. Она заключается в проецировании на выбранное подпространство состояний иона не исходного гамильтониана задачи $\mathcal{H}_0 + \epsilon V$ (например, $\mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_2$), а эквивалентного гамильтониана (3). При этом учитывается конкретная структура спектра иона. Детали метода мы здесь не излагаем, их можно найти в оригинальной работе [3], но идею метода и выражение (3) для эквивалентного гамильтониана будем неоднократно использовать в дальнейшем. Заметим, что включение в метод спин-гамильтониана теории возмущений не приводит к его ограниченности, поскольку само понятие спин-гамильтониана имеет смысл вводить только в тех случаях, когда теория возмущений работает хорошо.

Проиллюстрируем процедуру получения спин-гамильтониана для двукратно вырожденного уровня на двух простых примерах, моделирующих ситуации, характерные для d - и f -ионов в кристаллах. Попутно выясним различие спин-гамильтонианов для d - и f -ионов.

В нашей модели рассматривается ион, основным термом которого является терм 2P ($L = 1, S = 1/2$), хорошо отделенный от возбужденных уровней. Этот ион находится в "кристаллическом поле" с гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = B_{20} O_2^0(L). \quad (6)$$

Мы имеем дело с " d -ионом", если $\mathcal{H}_{\text{кр}} \gg \lambda LS$ (λ — константа спин-орбитальной связи; см. § 1.1), и с " f -ионом" при $\mathcal{H}_{\text{кр}} \ll \lambda LS$. Именно такие соотношения между энергией спин-орбитальной связи и энергией иона в кристаллическом поле характерны для d - и f -ионов в реальных кристаллах.

Рассмотрим два указанных случая отдельно.

1. $\mathcal{H}_{\text{кр}} \gg \lambda LS$. В этом случае сильное кристаллическое поле действует непосредственно на орбитальный момент иона, слабо связанный со спино-

вым моментом, и определяет "орбитальный" спектр иона в кристалле. В нашем примере терм описывается волновыми функциями $|L = 1, M_L \rangle |S = 1/2, M_S \rangle \equiv |M_L \rangle |M_S \rangle$. Оператор (6) действует только на орбитальную часть волновых функций, поэтому в кристаллическом поле с гамильтонианом (6) терм 2P расщепляется на два уровня: двукратно вырожденный (только по спину) уровень с волновыми функциями $|0 \rangle |\pm 1/2 \rangle$ (так называемый орбитальный синглет) и четырехкратно вырожденный (по спину и орбите) уровень с волновыми функциями $|\pm 1 \rangle |\pm 1/2 \rangle$. Уровни отделены друг от друга энергетическим интервалом $\Delta = 3 |B_{20}|$. Будем считать, что $B_{20} > 0$, т.е. основным уровнем в кристаллическом поле является орбитальный синглет*).

Получим спин-гамильтониан для орбитального синглета, учитывая только три первых слагаемых в эквивалентном гамильтониане (3) (члены 1-го и 2-го порядков теории возмущений), т.е. используя эквивалентный гамильтониан в виде

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \epsilon V + \epsilon^2 VPV. \quad (7)$$

Положим в (7) $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{кр}}$, $\epsilon V = \lambda LS + \mathcal{H}_Z$ и в качестве волновых функций $|n_i \rangle$ в проекционном операторе P (см. (4), (5)) возьмем волновые функции $|\pm 1 \rangle |\pm 1/2 \rangle$ возбужденного четырехкратно вырожденного уровня. Тем самым полностью определен эквивалентный гамильтониан для нашей задачи. Он действует в подпространстве \mathfrak{E}_0 , порождаемом двумя волновыми функциями орбитального синглета.

Теперь нужно было бы вычислить матрицу 2×2 эквивалентного гамильтониана \mathcal{H} на волновых функциях орбитального синглета, разложить эту матрицу по матрицам Паули и перейти к спиновым операторам для спина $S = 1/2$, т.е. к спин-гамильтониану. Однако в данном случае все эти операции излишни. Поскольку волновые функции представляют собой произведения орбитальной функции $|0 \rangle$ на спиновые функции $|\pm 1/2 \rangle$, то оператор $\mathcal{H} = \langle 0 | \tilde{\mathcal{H}} | 0 \rangle$, действующий только на спиновые функции, очевидно, и будет искомым спин-гамильтонианом. Нужно также учесть, что при суммировании по полной системе спиновых функций выполняется соотношение

$$\sum_{M_S} |M_S \rangle \langle M_S| = 1, \quad (8)$$

поэтому проекционный оператор P в (7) можно записать в виде

$$P = -\Delta^{-1} \sum_{\alpha} |\alpha \rangle \langle \alpha|, \quad (9)$$

где $|\alpha \rangle$ — орбитальные волновые функции возбужденного уровня ($\alpha = \pm 1$), Δ — энергетический интервал, отделяющий основной уровень от возбужденного.

Принимая во внимание сделанные замечания, а также тот факт, что спин-орбитальное взаимодействие не расщепляет орбитальный синглет

*) Такая ситуация довольно часто встречается и в реальных кристаллах (например, ионы Cr^{3+} , V^{2+} , Ni^{2+} в октаэдрическом поле).

($\langle 0|\lambda LS|0\rangle = 0$), приходим к следующему спин-гамильтониану:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \langle 0|\tilde{\mathcal{H}}|0\rangle = \langle 0|\mathcal{H}_Z|0\rangle - \Delta^{-1} \sum_{\alpha} |\langle 0|\lambda LS + \mathcal{H}_Z|\alpha\rangle|^2 = \\ &= \langle 0|\mu_B (L + 2S)H|0\rangle - \Delta^{-1} \sum_{\alpha} |\langle 0|\lambda LS + \mu_B (L + 2S)H|\alpha\rangle|^2 = \\ &= 2\mu_B SH - \Delta^{-1} \sum_{\alpha} |\langle 0|L_x|\alpha\rangle(\lambda S_x + \mu_B H_x) + \langle 0|L_y|\alpha\rangle(\lambda S_y + \mu_B H_y)|^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь энергия отсчитывается от основного уровня нулевого гамильтониана, т.е. $\langle 0|\mathcal{H}_{кр}|0\rangle = E_0 = 0$.

После подстановки в (10) значений матричных элементов операторов L_x , L_y ($\langle 0|L_x|\pm 1\rangle = 2^{-1/2}$, $\langle 0|L_y|\pm 1\rangle = \pm i \cdot 2^{-1/2}$) приведем спин-гамильтониан к виду

$$\mathcal{H} = \mu_B g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + \mu_B g_{\parallel} S_z H_z + D (S_x^2 + S_y^2), \quad (11)$$

где

$$g_{\perp} = 2 [1 - (\lambda/\Delta)], \quad g_{\parallel} = 2, \quad D = -\lambda^2/\Delta \quad (12)$$

и отброшены малые квадратичные по H слагаемые.

Обсудим основные особенности полученного спин-гамильтониана.

Во-первых, видно, что в отсутствие спин-орбитальной связи g -фактор для орбитального синглета был бы равен g -фактору свободного электрона и отклик иона на приложенное магнитное поле был бы точно таким же, как у иона в S -состоянии ($L = 0$). Этот факт обычно рассматривается как эффект "замораживания" орбитального момента d -иона в кристаллическом поле.

Во-вторых, за счет спин-орбитального взаимодействия, примешивающего возбужденные орбитальные состояния, возникает небольшое "размораживание" орбитального момента. Это проявляется в малой анизотропной поправке (порядка λ/Δ) к g -фактору в спин-гамильтониане.

В-третьих, в спин-гамильтониане имеются анизотропные слагаемые, не зависящие от магнитного поля. Они соответствуют так называемой одноионной анизотропии. В магнитоупорядоченных кристаллах с d -ионами одноионная анизотропия чаще всего является основным источником анизотропных свойств иона (во всяком случае анизотропия g -фактора сказывается слабее).

2. $\mathcal{H}_{кр} \ll \lambda LS$. Этот случай соответствует f -ионам. Сильное спин-орбитальное взаимодействие связывает орбитальный и спиновый моменты иона в полный момент J и определяет "мультиплетный" спектр свободного иона. В нашем примере спин-орбитальное взаимодействие расщепляет терм 2P на два мультиплета: ${}^2P_{3/2}$ ($J = 3/2$) и ${}^2P_{1/2}$ ($J = 1/2$). Будем считать, что $\lambda < 0$; основным тогда является мультиплет ${}^2P_{3/2}$.

Внутри мультиплета ${}^2P_{3/2}$ (на его волновых функциях) выполняются соотношения эквивалентности *).

$$O_2^0(L) \doteq 1/3 O_2^0(J), \quad L + 2S \doteq g_J J, \quad g_J = 4/3. \quad (13)$$

*) В данном случае их очень легко проверить, вычисляя диагональные матричные элементы соответствующих операторов на волновой функции $|J = 3/2, M = 3/2\rangle = |M_L = 1\rangle |M_S = 1/2\rangle$.

Таким образом, в J -представлении $\mathcal{H}_{\text{кр}} = B'_{20} O_2^0(J)$ и $\mathcal{H}_Z = \mu_B g_J J$.

Пусть в отличие от первого случая $B'_{20} < 0$. В таком кристаллическом поле основной мультиплет иона расщепляется на два кramerсовского дублета: основной — с волновыми функциями $|J = 3/2, M = \pm 3/2\rangle \equiv |\pm 3/2\rangle$ и возбужденный — с волновыми функциями $|J = 3/2, M = \pm 1/2\rangle \equiv |\pm 1/2\rangle$. Найдем спин-гамильтониан для основного дублета, предполагая, что магнитное поле невелико ($\mathcal{H}_Z \ll \mathcal{H}_{\text{кр}}$).

В эквивалентном гамильтониане (7) можно тогда положить $\mathcal{H}_0 = \lambda LS + \mathcal{H}_{\text{кр}}$, $\epsilon V = \mathcal{H}_Z$. В качестве волновых функций $|n_i\rangle$ в проекционном операторе возьмем функции $|\pm 1/2\rangle$ возбужденного кramerсовского дублета (влиянием высоко расположенного мультиплета ${}^2P_{1/2}$ будем пренебрегать). Матрица определенного таким образом эквивалентного гамильтониана в базисе из волновых функций основного дублета имеет вид

$$\| \tilde{\mathcal{H}} \| = \begin{bmatrix} A + B & 0 \\ 0 & A - B \end{bmatrix} = A \cdot \hat{I} + B \cdot \sigma_z, \quad (14)$$

где

$$A = -\Delta^{-1} \mu_B^2 g_J^2 \langle \pm 3/2 | J_x | \pm 1/2 \rangle H_x + \langle \pm 3/2 | J_y | \pm 1/2 \rangle H_y \rangle^2 = \\ = -\Delta^{-1} \mu_B^2 g_J^2 [3/4 (H_x^2 + H_y^2)] \equiv \mu_B^2 a_{\perp} (H_x^2 + H_y^2), \quad (15a)$$

$$\pm B = \mu_B g_J \langle \pm 3/2 | J_z | \pm 3/2 \rangle H_z = \pm 3/2 \mu_B g_J H_z \equiv \pm 1/2 \mu_B g_{\parallel} H_z, \quad (15b)$$

\hat{I} — единичная матрица, σ_z — матрица Паули, $\Delta = 6 |B'_{20}|$ — энергетический интервал между основным и возбужденным дублетами. Как и выше, энергия отсчитывается от нижнего уровня гамильтониана \mathcal{H}_0 ($\langle \pm 3/2 | \mathcal{H}_0 | \pm 3/2 \rangle = E_0 = 0$). Нondiagonalные элементы матрицы (14) обращаются в нуль, поскольку они определяются матричными элементами $\langle \pm 3/2 | J | \mp 3/2 \rangle = \langle \pm 3/2 | J | \mp 1/2 \rangle = 0$.

Записывая (14) в операторной форме, получаем спин-гамильтониан для основного дублета:

$$\mathcal{H} = \mu_B^2 a_{\perp} (H_x^2 + H_y^2) + \mu_B g_{\parallel} S_z H_z, \quad a_{\perp} = -3/4 \Delta^{-1} g_J^2, \quad g_{\parallel} = 4, \quad (16)$$

где $S_z = (1/2) \sigma_z$ — компонента оператора эффективного спина $S = 1/2$.

Отметим основные особенности спин-гамильтониана (16), отличающие его от спин-гамильтониана (11) для орбитального синглета.

Во-первых, g -фактор дублета в сильной степени анизотропен. От нуля отлична его единственная компонента g_{\parallel} . Ион намагничивается только в одном направлении.

Во-вторых, величина компоненты g_{\parallel} существенно (в 2 раза) отличается от чисто спинового g -фактора, что свидетельствует о сильной связи орбитального и спинового моментов иона.

В-третьих, заметную роль в определении свойств основного состояния f -иона могут играть квадратичные по H (ванфлековские) слагаемые в спин-гамильтониане (такие слагаемые были отброшены в спин-гамильтониане (11)). Это связано с гораздо меньшей величиной энергетического интервала Δ , отделяющего основной уровень от возбужденного, в случае f -иона. В реальных кристаллах расщепления мультиплетов f -ионов в кри-

сталлическом поле приблизительно на два порядка меньше аналогичных расщеплений термов d -ионов (10^2 и 10^4 см $^{-1}$ соответственно).

В следующих параграфах мы рассмотрим некоторые примеры использования спин-гамильтонианов для описания двукратно вырожденных (квази-вырожденных) уровней f -ионов (и определяемых этими уровнями свойств) в тех кристаллографических позициях, которые f -ионы обычно занимают в магнитоупорядоченных кристаллах. Дублеты и квазидублеты чаще всего наблюдаются в энергетических спектрах редкоземельных ионов. Процедура получения спин-гамильтониана в большинстве случаев ничем не отличается от только что рассмотренного примера, поэтому промежуточные выкладки мы часто будем опускать.

В первую очередь рассмотрим крамерсовские дублеты.

2. Крамерсовские дублеты

Симметрия C_2 . Пусть редкоземельный ион с нечетным числом $4f$ -электронов находится в позиции с симметрией C_2 . Основной мультиплет иона расщеплен при этом на $J + 1/2$ крамерсовских дублетов с волновыми функциями вида (2.2.3). Волновые функции n -го дублета (из основного мультиплета) обозначим $|n_\nu\rangle$ ($\nu = \pm$). Возбужденные мультиплеты учитывать не будем.

Проецируя эквивалентный гамильтониан

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Z P \mathcal{H}_Z \quad (1)$$

на m -й дублет *) с учетом конкретного вида волновых функций $|n_\nu\rangle$ для случая C_2 -симметрии, получаем спин-гамильтониан

$$\mathcal{H} = E_m + \mu_B^2 \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta + \mu_B \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta} S_\alpha H_\beta, \quad (2)$$

где E_m — энергия рассматриваемого дублета в кристаллическом поле, $S_\alpha = (1/2) \sigma_\alpha$ — компоненты оператора эффективного спина; отличные от нуля компоненты тензора $a_{\alpha\beta}$ и "тензора" $g_{\alpha\beta}$ можно рассчитать по формулам

$$a_{\alpha\alpha} = g_J^2 \sum_{n\nu} (E_m - E_n)^{-1} |\langle m_+ | J_\alpha | n_\nu \rangle|^2, \quad \alpha = x, y, z; \quad (3)$$

$$a_{xy} = a_{yx} = g_J^2 \text{Re} \sum_{n\nu} (E_m - E_n)^{-1} \langle m_+ | J_x | n_- \rangle \langle n_- | J_y | m_+ \rangle;$$

$$g_{x\alpha} = 2g_J \text{Re} \langle + | J_\alpha | - \rangle, \quad g_{y\alpha} = 2g_J \text{Im} \langle + | J_\alpha | - \rangle, \quad (4)$$

$$g_{zz} = 2g_J \langle + | J_z | + \rangle, \quad | \pm \rangle \equiv | m_\pm \rangle.$$

Штрих у знака суммы в (3) означает условие $n \neq m$.

Из определения величин $g_{\alpha\beta}$ видно, что они изменяются не только при вращениях пространственной системы координат, но и при "вращениях" в спиновом пространстве (в отличие от компонент тензора $a_{\alpha\beta}$ или фигури-

*) Обычно это основной дублет, но спин-гамильтониан можно, конечно, ввести и для любого другого дублета.

рующего ниже тензора $G_{\alpha\beta}$), поэтому термин "g-тензор" нужно понимать в условном смысле.

Квадратичные по магнитному полю слагаемые в спин-гамильтониане (2) описывают сдвиг дублета в поле как целого (сдвиг "центра тяжести" дублета), а линейные — расщепление дублета. Диагонализация спин-гамильтониана приводит к следующим значениям энергий для уровней расщепленного дублета:

$$E_m^{\pm} = E_m + \sum_{\alpha\beta} \mu_B^2 a_{\alpha\beta} H_{\alpha} H_{\beta} \pm \frac{1}{2} \left(\sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} H_{\alpha} H_{\beta} \right), \quad (5)$$

где $G_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} g_{\gamma\alpha} g_{\gamma\beta}$ — симметричный тензор.

Локальная система координат. Если диагонален g-тензор, то диагонален и тензор G_{ij} , причем $G_{xx} = g_{xx}^2$, $G_{yy} = g_{yy}^2$, $G_{zz} = g_{zz}^2$. Из определения (4) компонент g-тензора видно, что он будет диагональным при выполнении условий

$$\text{Im} \langle + | J_x | - \rangle = \text{Re} \langle + | J_y | - \rangle = 0 \quad (6a)$$

или эквивалентных (6a) условий

$$\text{Im} \langle + | J_+ | - \rangle = \text{Im} \langle + | J_- | - \rangle = 0, \quad (6b)$$

где $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$.

Условия (6), в частности, выполняются, когда все коэффициенты C_p в выражениях (2.2.3) для крамерово сопряженных волновых функций дублета действительны. Такая ситуация реализуется, например, для крамеровских ионов в позициях с D_2 -симметрией. В этом случае в системе координат, оси которой направлены вдоль поворотных осей 2-го порядка, волновые функции имеют вид (2.2.3), но с действительными коэффициентами C_p (так как матрица гамильтониана кристаллического поля (2.2.9) и, следовательно, ее собственные векторы действительны). Систему координат, в которой g-тензор диагонален, обычно называют локальной системой координат. Таким образом, в случае D_2 -симметрии для всех дублетов имеется одна общая система координат, определяемая ориентацией поворотных осей 2-го порядка.

Для позиций с симметрией C_s положение осей x' , y' локальной системы координат не фиксировано какими-либо элементами симметрии. Ориентация этих осей в плоскости симметрии кристаллического поля зависит от конкретных волновых функций рассматриваемого дублета, т.е. от значений коэффициентов в выражении (2.2.3). Если волновые функции дублета известны, то угол поворота φ локальной системы координат относительно исходной (обычно кристаллографической) системы координат вокруг общей для них оси z находится при помощи несложных преобразований.

Примем во внимание тот факт, что компоненты тензора g-преобразуются не только при вращениях системы координат в обычном координатном пространстве, но и независимым образом при вращениях в спиновом пространстве (для эффективного спина $S' = 1/2$). Вращения в спиновом пространстве соответствуют переходу от крамерово сопряженных функций $|+\rangle$, $|-\rangle$ к двум новым функциям $|+\rangle'$, $|-\rangle'$ (линейным ком-

бинациям функций $|+\rangle$ и $|-\rangle$); переход осуществляется с помощью унитарной унимодулярной матрицы. В частности, возможно преобразование

$$|+\rangle' = e^{-i\varphi_s/2} |+\rangle, \quad |-\rangle' = e^{i\varphi_s/2} |-\rangle, \quad (7)$$

где φ_s — некоторый параметр.

Учтем также, что при повороте исходной системы координат на угол φ вокруг оси z операторы J_{\pm} преобразуются по формулам

$$J_{\pm}' = e^{\mp i\varphi} J_{\pm}. \quad (8)$$

Вычисляя теперь недиагональные матричные элементы операторов J_{\pm}' на волновых функциях (7) и приравнявая их мнимые части нулю, в соответствии с (6б) получим уравнения для определения ориентации локальных осей

$$\text{Im} \langle + | J_{\pm}' | - \rangle' = \text{Im} \langle + | J_{\pm} | - \rangle e^{i(\varphi_s \mp \varphi)} = \text{Im} (A_{\pm} e^{i(\Phi_{\pm} + \varphi_s \mp \varphi)}) = 0, \quad (9)$$

где исходные матричные элементы $\langle + | J_{\pm} | - \rangle$ представлены в виде

$$\langle + | J_{\pm} | - \rangle = A_{\pm} e^{i\Phi_{\pm}}, \\ A_{\pm} = |\langle + | J_{\pm} | - \rangle|, \quad \Phi_{\pm} = \arg \langle + | J_{\pm} | - \rangle.$$

Уравнения (9) эквивалентны уравнениям

$$\Phi_{+} + \varphi_s - \varphi = \pm k\pi, \\ \Phi_{-} + \varphi_s + \varphi = \pm l\pi, \quad k, l - \text{целые}, \quad (10)$$

откуда, исключая φ_s , получаем

$$\varphi = \frac{1}{2} (\Phi_{+} - \Phi_{-}) \pm \frac{1}{2} m\pi, \quad m - \text{целое}, \quad (11)$$

причем нужно выбрать такое m , чтобы значение φ находилось в интервале $[-\pi/2, \pi/2]$.

П р и м е р. Ориентации локальных осей дублетов при $J = 5/2$. В этом частном случае условия диагональности g -тензора n -го дублета с волновыми функциями (2.2.8) принимают вид

$$\text{Im}[(\sqrt{5} \gamma_n e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)} + 3\beta_n^2 e^{-2i\varphi_1}) e^{i(\varphi_s - \varphi)}] = 0, \quad (12)$$

$$\text{Im}[\sqrt{8} \beta_n \gamma_n e^{-i(2\varphi_1 + \varphi_2)} e^{i(\varphi_s + \varphi)}] = 0.$$

Чтобы найти угол φ , здесь проще не переходить к уравнениям (10), а непосредственно выразить φ_s из второго уравнения (12) и подставить в первое. В результате получаем

$$\text{Im}[(\sqrt{5} \gamma_n e^{i\varphi_1} + 3\beta_n^2 e^{i\varphi_2}) e^{-2i\varphi}] = 0.$$

откуда

$$\text{tg } 2\varphi = \frac{\sqrt{5} \gamma_n \sin \varphi_1 + 3\beta_n^2 \sin \varphi_2}{\sqrt{5} \gamma_n \cos \varphi_1 + 3\beta_n^2 \cos \varphi_2}. \quad (13)$$

Из формулы (13) хорошо видна зависимость ориентации локальной системы координат от конкретных волновых функций дублета, т.е. от величин параметров $\gamma_n, \beta_n, \varphi_1, \varphi_2$ *), которые в свою очередь определяются параметрами гамильтониана $\mathcal{H}_{кр}$. Таким образом, в случае C_2 -симметрии каждый дублет редкоземельного иона характеризуется своей собственной локальной системой координат.

При $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ локальные системы координат для всех дублетов совпадают с исходной кристаллографической системой координат, что соответствует упомянутому выше случаю D_2 -симметрии.

Пример. Спин-гамильтониан для основного дублета иона Er^{3+} в иттрии. Заканчивая обсуждение крамерсовских дублетов, приведем параметры спин-гамильтониана для основного дублета иона Er^{3+} в гексагональном кристаллическом поле (в монокристалле иттрия), рассчитанные по данным работы Хьюга и Туборга [4]. Спектр и волновые функции иона Er^{3+} приведены на рис. 2.3.

В гексагональном кристаллическом поле с гамильтонианом (2.2.12) g -тензор и тензор a_{ij} диагональны, причем $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$, $a_{xx} = a_{yy} = a_{\perp}$ (при $J = 15/2$ в этом можно убедиться, используя волновые функции (2.2.13а,б)). Таким образом, гексагональная симметрия окружения иона обуславливает следующий вид спин-гамильтониана для дублета:

$$\mathcal{H} = E_m + \mu_B^2 [a_{\parallel} H_z^2 + a_{\perp} (H_x^2 + H_y^2)] + \mu_B [g_{\parallel} S_z H_z + g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y)], \quad (14)$$

где $g_{\parallel} = g_{zz}$ и $a_{\parallel} = a_{zz}$.

Используя данные, приведенные на рис. 2.3, для основного дублета иона Er^{3+} в Y по формулам (3), (4) получаем

$$g_{\parallel} = 13,96, \quad g_{\perp} = 2,50; \quad a_{\parallel} = -0,059 \text{ K}^{-1}, \quad a_{\perp} = -0,119 \text{ K}^{-1}. \quad (15)$$

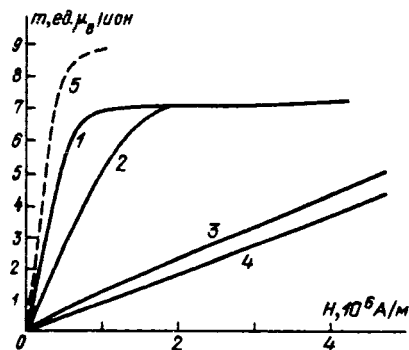
Предполагается, что энергия измеряется в градусах Кельвина (при этом $1 \mu_B = 1/15 \text{ K/кЭ}$).

Зная параметры спин-гамильтониана, интересно сравнить величины квадратичных и линейных по магнитному полю слагаемых в (14). Например, в поле $H = 10 \text{ кЭ}$, параллельном гексагональной оси (ось z), расщепление основного дублета $\Delta_{\parallel} \approx 9,3 \text{ K}$, а сдвиг "центра тяжести" дублета $\delta_{\parallel} \approx 0,026 \text{ K}$. Поле такой же величины, но лежащее в базисной плоскости (т.е. перпендикулярное гексагональной оси), вызывает расщепление $\Delta_{\perp} \approx 1,7 \text{ K}$ и сдвиг $\delta_{\perp} \approx 0,053 \text{ K}$. Таким образом, во втором случае в больших полях квадратичные по магнитному полю члены в спин-гамильтониане играют заметную роль.

Обратим внимание на тот факт, что при низких температурах $T \ll E_2 - E_1$, когда заселен только основной дублет, в полях $H \gtrsim T/\mu_B g_J J$

*) Напомним, что волновые функции (2.2.8) были получены при некоторых упрощающих предположениях относительно вида гамильтониана $\mathcal{H}_{кр}$, поэтому величины φ_1 и φ_2 одинаковы для всех дублетов. В общем случае в формуле (13) φ_1 и φ_2 нужно заменить на φ_{1n} и φ_{2n} .

Рис. 3.1. Изотермы намагниченности ионов Er^{3+} в монокристалле Y (0,14 ат.% Er) вдоль оси c и в базисной плоскости при низких температурах: 1 - $H \parallel c$ -оси, $T = 1,5$ К; 2 - $H \parallel c$ -оси, $T = 4,2$ К; 3 - $H \parallel a$ -оси, $T = 1,4$ К; 4 - $H \parallel a$ -оси, $T = 4,3$ К; 5 - свободный ион, $T = 1,5$ К



намагниченность ионов Er^{3+} (в расчете на 1 ион) ни в одном из направлений не будет достигать значения намагниченности насыщения $M_0 = \mu_B g_J J = 9 \mu_B$, характерной для свободного иона. Если, например, внешнее магнитное поле направлено вдоль гексагональной оси, то в спин-гамильтониане (14) можно пренебречь квадратичными по полю членами, и тогда намагниченность будет определяться выражением

$$M_{\parallel} = M_0' \text{th}(\mu_B g_{\parallel} H / 2T), \quad (16)$$

где $M_0' = \frac{1}{2} \mu_B g_{\parallel}$. Хотя в этом случае характер зависимости M_{\parallel} от внешнего поля близок к определяемому формулой (1.3.5) для свободного иона, но намагниченность насыщения M_0' составляет $\sim 7 \mu_B$ вместо $9 \mu_B$.

Что касается намагниченности M_{\perp} (в базисной плоскости), то в полях $H \sim T / \mu_B g_J J$ она вообще не будет проявлять тенденции к насыщению из-за малой величины "намагниченности насыщения" $M_0'' = \frac{1}{2} \mu_B g_{\perp} = 1,4 \mu_B$ и большого ванфлековского вклада, линейного по магнитному полю (ванфлековская намагниченность в базисной плоскости $M_{\perp}^* = \chi_{\perp}^* H$, где $\chi_{\perp}^* = 2 \mu_B a_{\perp}$). Все эти эффекты можно рассматривать как результат влияния кристаллического поля на орбитальную часть углового момента редкоземельного иона (см. подробнее § 3.6).

Экспериментальные изотермы намагниченности ионов Er^{3+} в монокристалле Y при низких температурах приведены на рис. 3.1.

§ 3. Случайные некрамерсовские дублеты

Случайный дублет (квазидублет) некрамерсовского иона представляет собой два близко расположенных синглетных уровня. Прежде чем перейти к построению спин-гамильтониана для случайного дублета, напомним важную для дальнейшего изложения теорему, связанную со свойствами симметрии операторов и волновых функций относительно преобразования обращения времени.

При описании одного электрона оператор обращения времени представляются в виде [5]

$$T = i\sigma_y K, \quad (1)$$

где K – операция комплексного сопряжения, σ_y – матрица Паули. Для системы из n электронов оператор T определяется произведением n "элементарных операторов" (1). Важно, что $T^2 = (-1)^n$. Оператор T антиунитарен, т. е.

$$\langle T\psi | T\phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* \quad (2)$$

В JM -представлении оператор T определяется как

$$T = \exp(i\pi J_y)K \quad (3)$$

Пусть $TPPT^{-1} = \kappa P^*$, тогда оператор P называется T -четным при $\kappa = 1$ и T -нечетным при $\kappa = -1$. Для таких операторов из (2) следует важная формула

$$\langle T\psi | P | \phi \rangle = \langle TP\phi | T^2\psi \rangle = (-1)^n \kappa \langle T\phi | P\psi \rangle \quad (4)$$

Теорема утверждает, что среднее значение T -нечетного оператора в невырожденном собственном состоянии T -четного гамильтониана равно нулю [5]. В частности, из этой теоремы следует, что в невырожденном (синглетном) состоянии нулевые средние значения имеют все компоненты оператора углового момента J .

Речь в этой теореме идет о невырожденном состоянии системы, описываемой гамильтонианом, который коммутирует с оператором обращения времени T . Такой системой является, например, некрамерсовский ион в отсутствие внешнего магнитного поля. Мы приведем доказательство данной теоремы, поскольку попутно будут установлены некоторые простые, но важные соотношения.

Итак, пусть P есть T -нечетный оператор и Ψ – волновая функция невырожденного собственного состояния T -четного гамильтониана \mathcal{H} . По определению $TPPT^{-1} = -P^*$ и операторы \mathcal{H} и T коммутируют. В силу коммутации операторов \mathcal{H} и T функции Ψ и $\bar{\Psi} = T\Psi$ соответствуют одному и тому же невырожденному собственному состоянию, поэтому $\bar{\Psi} = T\Psi = c\Psi$, где c – некоторое комплексное число. Еще раз применяя к равенству $T\Psi = c\Psi$ операцию обращения времени, учитывая антилинейность оператора T^* , а также тот факт, что для системы с четным числом электронов $T^2 = +1$, получаем

$$\Psi = T^2\Psi = T(c\Psi) = c^*T\Psi = c^*c\Psi = |c|^2\Psi,$$

откуда $|c|^2 = 1$, $c = e^{i\varphi}$ и, следовательно,

$$T\Psi = e^{i\varphi}\Psi \quad (5)$$

Поскольку волновая функция невырожденного состояния определена с точностью до фазового множителя, то соотношение (5), в частности, означает, что всегда можно выбрать такой фазовый множитель, чтобы волновая функция была инвариантной относительно операции обращения времени (т.е. действительной). На самом деле, если произвольно выбранная

*) Антилинейным называется оператор со свойством $T(c\Psi) = c^*T\Psi$, где c – любое комплексное число. Подробнее о свойствах оператора обращения времени T см. в монографии [5].

волновая функция невырожденного состояния удовлетворяет соотношению (5) с некоторым значением φ , то функция $\Psi' = e^{i\varphi/2}\Psi$ будет иско- мой инвариантной волновой функцией:

$$T\Psi' = Te^{i\varphi/2}\Psi = e^{-i\varphi/2}T\Psi = e^{-i\varphi/2}e^{i\varphi}\Psi = e^{i\varphi/2}\Psi = \Psi'.$$

Считая волновую функцию невырожденного состояния действительной (хотя это совсем не обязательно, так как фундаментальное значение имеет только соотношение (5)) и принимая во внимание антиунитарность опера- тора T , получаем

$$\begin{aligned} \langle \Psi | P | \Psi \rangle &= \langle \Psi | P | \Psi \rangle^* = \langle T\Psi | PT\Psi \rangle^* = \\ &= \langle \Psi | T^{-1}PT\Psi \rangle = -\langle \Psi | P | \Psi \rangle = 0, \end{aligned}$$

что и доказывает теорему. Заметим, что вся цепочка равенств сохраняется и для волновой функции с любым фазовым множителем (например, для чисто мнимой функции), если непосредственно использовать соотно- шение (5).

Для определенности мы будем рассматривать только действительные волновые функции невырожденных состояний*) В этом случае матричные элементы T -нечетных эрмитовых ($P = P^+$) операторов между различными невырожденными состояниями будут чисто мнимыми. Действительно, если Ψ_1 и Ψ_2 — волновые функции двух таких состояний, то

$$\langle \Psi_1 | P | \Psi_2 \rangle^* = \langle T\Psi_1 | PT\Psi_2 \rangle^* = \langle \Psi_1 | T^{-1}PT\Psi_2 \rangle = -\langle \Psi_1 | P | \Psi_2 \rangle,$$

т.е. $\langle \Psi_1 | P | \Psi_2 \rangle = ia$, где a — действительное число.

Таким образом, для квазидублета, образованного двумя близко распо- ложенными синглетами $|\Psi_1\rangle$ и $|\Psi_2\rangle$ с энергиями E_{01} и E_{02} , матрица гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z$ принимает вид

$$\left\| \begin{array}{cc} E_0 - \frac{1}{2} \Delta & \frac{1}{2} i \mu_B \sum_k g_k H_k \\ - \frac{1}{2} i \mu_B \sum_k g_k H_k & E_0 + \frac{1}{2} \Delta \end{array} \right\|, \quad (6)$$

где $E_0 = (1/2)(E_{01} + E_{02})$ — энергия, соответствующая "центру тяжести" квазидублета, $\Delta = E_{02} - E_{01}$ — исходное "расщепление" квазидублета в кристаллическом поле, а параметры g_k определяются величинами матрич- ных элементов операторов J_k (компонент оператора углового момента J):

$$2g_J \langle \Psi_1 | J_k | \Psi_2 \rangle = ig_k, \quad k = x, y, z.$$

Квадратичный по магнитному полю член в эквивалентном гамильтониане (3.2.1) мы пока не рассматриваем.

*) То есть функции, инвариантные относительно операции обращения времени: $T\Psi = \Psi$.

Спин-гамильтониан для случайного дублета. Формально матрице (6) соответствует спин-гамильтониан

$$\mathcal{H} = E_0 - \Delta \cdot S'_z - \mu_B (\sum_k g_k H_k) S'_y, \quad (7)$$

где, однако, в отличие от случая крамерсовских дублетов, операторы S'_i уже нельзя отождествлять с обычными спиновыми операторами (для спина $S' = 1/2$) в силу различия трансформационных свойств волновых функций Ψ_1, Ψ_2 случайного дублета и спиновых функций по отношению к изменению знака времени ($T\Psi_1 = \Psi_1, T\Psi_2 = \Psi_2$, тогда как $T|1/2\rangle = |-1/2\rangle, T|-1/2\rangle = -|1/2\rangle$). Можно сказать, что между волновыми функциями крамерсовских дублетов и спиновыми волновыми функциями существует прямой "физический" изоморфизм, а в случае квазидублетов такого изоморфизма нет. И все же с общей точки зрения на метод спин-гамильтониана не видно принципиальной разницы между спин-гамильтонианами дублета крамерсовского иона и квазидублета некрамерсовского иона. В обоих случаях это метод формально-математического описания вырожденных или квазивырожденных уровней энергии.

Действительно, величины S' в спин-гамильтониане (7) можно просто рассматривать как некоторые операторы, действующие в двумерном линейном пространстве функций, связанных с исходными волновыми функциями Ψ_1, Ψ_2 унитарными унимодулярными преобразованиями (с матрицей $D^{1/2}$), которые определены своими матрицами $(1/2) \sigma_i$ в базисе из функций Ψ_1 и Ψ_2 . Далее, как и в случае крамерсовских дублетов, можно назвать операторы S'_i компонентами оператора "эффективного" или лучше "фиктивного" спина и считать, что каждому унитарному унимодулярному преобразованию волновых функций соответствует некоторое "вращение" в пространстве (трехмерном) фиктивного спина*). Эти "вращения" никак не связаны с вращениями системы координат в обычном пространстве и не влекут за собой никаких физически наблюдаемых следствий.

Мы можем, например, "повернуть" систему координат в пространстве фиктивного спина на угол $\pi/2$ вокруг оси x и затем на угол $\pi/2$ вокруг оси z . Такому "вращению" соответствует преобразование волновых функций

$$\tilde{\Psi}_1 = 2^{-1/2} e^{i\pi/4} (\Psi_1 - i\Psi_2), \quad \tilde{\Psi}_2 = (1/\sqrt{2}) e^{-i\pi/4} (-i\Psi_1 + \Psi_2) \quad (8)$$

и замена операторов $S'_y \rightarrow -S_z, S'_z \rightarrow -S_x$; в результате спин-гамильтониан (7) запишется в виде

$$\mathcal{H} = E_0 + \Delta S_x + \mu_B (\sum_k g_k H_k) S_z. \quad (9)$$

Очевидно, что выражение (9) ничем не лучше выражения (7), хотя обычно исходят из второго способа записи спин-гамильтониана.

Имеется все же один важный фактор, отличающий в общем случае некрамерсовские квазидублеты от крамерсовских дублетов. Он связан

*) Каждое такое "вращение" определяется углами Эйлера, от которых зависит матрица $D^{1/2}$.

с характером зависимости линейного по магнитному полю слагаемого в спин-гамильтониане от ориентации поля. В случае спин-гамильтониана (9) это слагаемое можно записать в виде

$$\mu_B (\sum_k g_k H_k) S_z = \mu_B (\mathbf{g} \cdot \mathbf{H}) S_z = \mu_B g_{\parallel} H_z S_z, \quad (10)$$

где

$$g_k = -2ig_J \langle \Psi_1 | J_k | \Psi_2 \rangle, \quad \mathbf{g} = (g_x, g_y, g_z), \quad g_{\parallel} = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)^{1/2}, \quad (11)$$

и за направление оси z системы координат выбрано направление вектора \mathbf{g} *). Следует еще раз напомнить, что индекс z у оператора S_z не имеет никакого отношения к направлению вектора \mathbf{g} , т.е. к индексу z у H_z .

Из (6) видно, что магнитное поле, приложенное в любом направлении, перпендикулярном оси z , не расщепляет квазидублет. Таким образом, g -тензор квазидублета некрамерсовского иона аксиально-симметричен и имеет только одну отличную от нуля компоненту g_{\parallel} (вдоль оси z) независимо от конкретной симметрии кристаллического окружения иона. Это утверждение принадлежит Гриффитсу [6]. Ориентация оси симметрии g -тензора определяется величинами матричных элементов $\langle \Psi_1 | J_k | \Psi_2 \rangle$.

Симметричные некрамерсовские дублеты. Выше мы рассмотрели случайные дублеты некрамерсовских ионов, которые образованы двумя близко расположенными по энергии синглетами. Для редкоземельных ионов в низкосимметричных кристаллических позициях типа C_2 и D_2 только такие "дублеты" и могут наблюдаться в спектрах ионов. Однако в позициях с более высокой симметрией кристаллическое поле не полностью снимает вырождение мультиплетов некрамерсовских ионов, и в спектрах ионов появляются симметричные дублеты, наличие которых обусловлено достаточно высокой симметрией окружения и никак не связано с конкретными величинами параметров гамильтониана кристаллического поля.

Например, мы уже видели (§ 2.2), что в гексагональном кристаллическом поле мультиплет редкоземельного иона с $J = 6$ (основной мультиплет 3H_6 иона Tb^{3+}) расщепляется на 4 симметричных дублета и 5 синглетов, причем в конкретном кристаллическом окружении могут возникнуть и случайные дублеты (см. спектр иона Tb^{3+} в монокристалле Y на рис. 2.1).

Все характерные особенности случайных дублетов некрамерсовских ионов проявляются и в случае симметричных дублетов. В частности, волновые функции симметричного дублета всегда можно выбрать действительными**), поэтому сохраняются все выводы относительно характера зависимости расщепления симметричного дублета от ориентации внешнего магнитного поля (одноосность g -тензора). Более того, если симметричный

*) Нетрудно убедиться, что этот "вектор" определен только с точностью до знака.

**) Для этого нужно представить, что на ион действует возмущение в виде кристаллического поля низкой симметрии, расщепляющее дублет на два синглета. Волновые функции нулевого приближения (синглетов), очевидно, приводятся к действительным функциям.

дублет является основным состоянием иона, мы не можем положить $\Delta = 0$ и должны записывать спин-гамильтониан и расщепление дублета в магнитном поле точно в таком же виде, как и для квазидублета:

$$\mathcal{H} = E_0 + \Delta \cdot S_x + \mu_B g_{\parallel} S_z H_z, \quad (12)$$

$$\Delta(H) = (\Delta^2 + \mu_B^2 g_{\parallel}^2 H_z^2)^{1/2}. \quad (13)$$

Действительно, согласно теореме Яна – Теллера основное состояние некрамерсовского иона не может быть вырожденным; вырождение симметричного дублета снимается за счет локального понижения симметрии окружения иона. Таким образом, как для квазидублета, так и для дублета $\Delta \neq 0$, т.е. при $H = 0$, всегда имеется некоторое начальное расщепление дублета в кристаллическом поле.

§ 4. Изинговские ионы

В тех случаях, когда квазидублет является основным состоянием некрамерсовского редкоземельного иона и отделен достаточно большим энергетическим интервалом от возбужденных уровней, намагниченность редкоземельной подсистемы при низких температурах можно описать выражением

$$M_H = \frac{1}{2} \mu_B g_{\parallel} \cos \theta \operatorname{th} (\mu_B g_{\parallel} H \cos \theta / 2 T), \quad (1)$$

где M_H — намагниченность (в расчете на 1 ион) в направлении магнитного поля, θ — угол между полем и осью z ; расщеплением квазидублета в кристаллическом поле пренебрегаем.

В направлениях, перпендикулярных оси z , редкоземельные некрамерсовские ионы с таким основным состоянием не намагничиваются (в линейном по полю приближении). Такие ионы принято называть изинговскими, подчеркивая тем самым аналогию между поведением в магнитном поле этих ионов и спинов в модели Изинга. Можно также определить изинговские ионы как ионы с крайне анизотропным (одноосным или "вырожденным") g -фактором.

Вообще изинговость характерна не только для некрамерсовских ионов; изинговскими могут быть и крамерсовские ионы, занимающие низкосимметричные кристаллические позиции (C_5 , D_2 и т.п.). Но если для некрамерсовских ионов это свойство не связано с конкретным кристаллическим окружением иона (окружение определяет только ориентацию изинговской оси *)), то в случае крамерсовских ионов симметрия окружения и конкретные величины параметров кристаллического поля играют гораздо большую роль (g -тензор будет вырожденным только при вполне определенных волновых функциях крамерсовского дублета).

Ориентация изинговской оси в позициях с C_5 -симметрией. Рассмотрим случайный дублет некрамерсовского иона. Если этот дублет образован синглетами с волновыми функциями, преобразующимися по одному и тому же представлению (A_1 или A_2) точечной группы C_5 , то изинговская

*) Изинговской осью мы называем направление намагничивания изинговского иона.

ось будет совпадать с осью z исходной кристаллографической системы координат (в которой определен гамильтониан (2.2.1)).

Действительно, на волновых функциях $|A_1\rangle$, $|A'_1\rangle$ (или $|A_2\rangle$, $|A'_2\rangle$) квазидублета, представляющих собой некоторые линейные комбинации функций $|JM\rangle$ только с четными (нечетными) M (см. функции (2.2.2)), в силу правил отбора для матричных элементов $\langle M|J_k|M'\rangle$ операторов J_k , от нуля отличен единственный матричный элемент $\langle A_1|J_z|A'_1\rangle$ ($\langle A_2|J_z|A'_2\rangle$), так что $g = (0, 0, g_z)$.

Если же волновые функции синглетов, образующих квазидублет, преобразуются по разным представлениям, то, напротив, $\langle A_1|J_z|A_2\rangle = 0$, но в общем случае $\langle A_1|J_x|A_2\rangle \neq 0$ и $\langle A_1|J_y|A_2\rangle \neq 0$. Поэтому $g = (g_x, g_y, 0)$ и, следовательно, изинговская ось лежит в плоскости xu (плоскости симметрии кристаллического поля). Ориентация изинговской оси в этой плоскости определяется конкретными значениями матричных элементов $\langle A_1|J_x|A_2\rangle$ и $\langle A_1|J_y|A_2\rangle$.

В качестве иллюстрации рассмотрим мультиплет некрамерсовского иона с $J = 2$, который в кристаллическом поле C_2 -симметрии с гамильтонианом (2.2.14) расщепляется на синглеты (2.2.16). Пусть, например, квазидублет образован синглетами с волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_5 . Найдем для рассматриваемого квазидублета ориентацию изинговской оси в плоскости симметрии кристаллического поля.

Поскольку мы условились использовать только действительные волновые функции для невырожденных состояний, запишем функции $|A_1\rangle$ и $|A_2\rangle$ выбранных синглетов в действительном виде*):

$$\begin{aligned}\Psi_1 \rightarrow |A_1\rangle &= (-i/\sqrt{2})(e^{-i\varphi_1}|2\rangle - e^{i\varphi_1}|-2\rangle), \\ \Psi_5 \rightarrow |A_2\rangle &= (1/\sqrt{2})(e^{-i\varphi_2/2}|1\rangle - e^{i\varphi_2/2}|-1\rangle).\end{aligned}\quad (2)$$

На этих волновых функциях от нуля отличны только матричные элементы операторов J_x и J_y , причем

$$\begin{aligned}\langle A_1|J_x|A_2\rangle &= i \cos(\varphi_1 - \varphi_2/2), \\ \langle A_1|J_y|A_2\rangle &= i \sin(\varphi_1 - \varphi_2/2).\end{aligned}\quad (3)$$

С учетом (3.3.66) получаем

$$g_x = 2g_J \cos(\varphi_1 - \varphi_2/2), \quad g_y = 2g_J \sin(\varphi_1 - \varphi_2/2),$$

т.е. изинговская ось ориентирована под углом $\varphi_0 = \varphi_1 - \varphi_2/2$ к оси x исходной системы координат (в которой определен гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{кр}}$) и $g_{\parallel} = (g_x^2 + g_y^2)^{1/2} = 2g_J$. Величины φ_1 , φ_2 и, следовательно, ориентация изинговской оси в плоскости xu непосредственно связаны с параметрами кристаллического поля.

*) Напомним, что требуемый фазовый множитель равен $e^{i\varphi/2}$, если $e^{i\varphi}$ — фазовый множитель, возникающий при действии оператора обращения времени T на исходную волновую функцию. См. формулу (3.3.5) и следующий за ней текст.

Ориентация изинговской оси в позициях с D_2 -симметрией. Для квазидублета некрамерсовского иона, занимающего позицию с симметрией D_2 (или позицию с более высокой симметрией), ориентация изинговской оси не зависит от конкретных величин параметров кристаллического поля и определяется только симметрией позиции и симметрией волновых функций синглетов, образующих данный квазидублет. В случае D_2 -симметрии изинговская ось совпадает с одной из поворотных осей 2-го порядка (т.е. с одной из осей кристаллографической системы координат). Чтобы выяснить, какая именно координатная ось является изинговской осью, проще всего воспользоваться теоретико-групповыми соображениями.

Как видно из табл. 2.4, точечная группа D_2 имеет 4 одномерных неприводимых представления Γ_i , по которым преобразуются волновые функции $|\Gamma_i\rangle$ синглетов и операторы J_x, J_y, J_z (последние преобразуются по представлениям $\Gamma_4, \Gamma_3, \Gamma_2$ соответственно). Если рассматриваемый квазидублет образован синглетами с волновыми функциями $|\Gamma_i\rangle$ и $|\Gamma_j\rangle$, то матричный элемент $\langle \Gamma_i | J_k | \Gamma_j \rangle$ будет отличен от нуля только для оператора J_k , преобразующегося по представлению $\Gamma_l = \Gamma_i \times \Gamma_j$ (только в этом случае указанный матричный элемент преобразуется по единичному представлению $\Gamma_1 \equiv E$ и инвариантен относительно всех операций симметрии группы D_2). Отсюда сразу же следует, что квазидублет, образованный однотипными синглетами, не будет расщепляться в магнитном поле. Действительно, прямое представление одномерного неприводимого представления самого на себя дает единичное представление ($\Gamma_l \times \Gamma_l = E$), но, как видно из табл. 2.4, по единичному представлению не преобразуется ни один из операторов J_k , так что все матричные элементы $\langle \Gamma_i | J_k | \Gamma_i \rangle = 0$.

Для квазидублета с волновыми функциями $|\Gamma_i\rangle, |\Gamma_j\rangle$, преобразующимися по разным представлениям, в общем случае матричный элемент $\langle \Gamma_i | J_k | \Gamma_j \rangle$ одного из операторов J_k отличен от нуля. Например, на функциях $|\Gamma_2\rangle, |\Gamma_3\rangle$ не равен нулю матричный элемент $\langle \Gamma_2 | J_x | \Gamma_3 \rangle$, поскольку $\Gamma_2 \times \Gamma_3 = \Gamma_4$, а оператор J_x как раз преобразуется по представлению Γ_4 . В этом случае $g = (g_x, 0, 0)$, так что изинговская ось совпадает с координатной осью x . Ориентацию изинговской оси для других комбинаций волновых функций квазидублета легко найти с помощью "таблицы умножения" неприводимых представлений точечной группы D_2 (табл. 3.1).

Изинговские крамерсовские ионы. Выше уже отмечалось, что изинговское поведение характерно и для некоторых редкоземельных крамерсовских ионов в низкосимметричных позициях. В этом случае изинговость не является следствием фундаментальной симметрии системы по отношению к изменению знака времени (как у некрамерсовских ионов), а определяется характером кристаллического окружения иона.

Крамерсовские дублеты с сильно анизотропным g -тензором обычно возникают, когда в кристаллическом поле значительную роль играет одноосная

Таблица 3.1

Таблица умножения представлений группы D_2

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
Γ_2	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3
Γ_3	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2
Γ_4	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1

компонента (т.е. слагаемые с $m=0$ в гамильтониане $\mathcal{H}_{\text{кр}}$). Чтобы выявить условия, при которых основной дублет крамерсовского иона будет изинговским, рассмотрим расщепление основных мультиплетов ионов Dy^{3+} и Er^{3+} в простейшем случае одноосного кристаллического поля с гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = \alpha_2 B_2^0 O_2^0. \quad (4)$$

В таком кристаллическом поле любой мультиплет крамерсовского иона расщепляется на дублеты с волновыми функциями $|J, \pm M\rangle \equiv |\pm M\rangle$. Нетрудно убедиться, что все эти дублеты, за исключением дублета с $M = \pm 1/2$, являются изинговскими, причем изинговская ось совпадает с осью симметрии кристаллического поля. Действительно, матричные элементы $\langle M | J_k | M' \rangle$ отличны от нуля только при $|M - M'| = 0$ или 1 , поэтому все недиагональные матричные элементы $\langle M | J_k | -M \rangle$ с $M > 1/2$ обращаются в нуль ($|M - (-M)| = 2M > 1$). Из диагональных матричных элементов от нуля отличен только матричный элемент оператора J_z . В соответствии с определением (3.2.4) компонент g -тензора крамерсовского дублета это означает, что для каждого рассматриваемого дублета с $M \neq \pm 1/2$ g -тензор вырожден – от нуля отлична его единственная компонента $g_{zz} \equiv g_{\parallel}$. Для дублета $|M = \pm 1/2\rangle$ при $J = 15/2$ получаем $g_{\parallel} = g_J, g_{xx} = g_{yy} \equiv g_{\perp} = 8g_J$.

Если в гамильтониане (4) параметр $B_2^0 > 0$, то с учетом того, что для основного мультиплета ${}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} параметр Стевенса $\alpha_2 < 0$, получим спектр этого иона, где основным состоянием является изинговский дублет $|M = \pm 15/2\rangle$, а самым верхним возбужденным состоянием мультиплета – дублет $|M = \pm 1/2\rangle$ (рис. 3.2). Для основного мультиплета ${}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} параметр Стевенса $\alpha_2 > 0$, поэтому спектр этого иона в кристаллическом поле с гамильтонианом (4) обращен по отношению к спектру иона Dy^{3+} : основным состоянием является дублет $|M = \pm 1/2\rangle$. При $B_2^0 < 0$ получаем обратную картину.

Хотя гамильтониан (4) чаще всего даже грубо не моделирует реальные кристаллические поля, рассмотренный пример показывает роль конкретного кристаллического окружения в формировании изинговских свойств крамерсовского иона. Наиболее близкая к нашему примеру ситуация реализуется в случае гексагонального кристаллического поля с гамильтонианом (2.2.12), когда слагаемое $\alpha_6 B_6^0 O_6^0$ в этом гамильтониане мало. При $B_6^0 = 0$ мы получаем одноосное кристаллическое поле, в котором мультиплет крамерсовского иона расщепляется на такие же дублеты, как и в поле с гамильтонианом (4) (изменяется только взаимное расположение дублетов). Если $B_6^0 \neq 0$, то дублеты уже не будут описываться "чистыми" $|\pm M\rangle$ -волновыми функциями; оператор $\alpha_6 B_6^0 O_6^0$ смешивает эти состояния. При слабом смешивании всех исходных "одноосных" волновых функций в реальных волновых функциях дублетов остается близким к 100%, и мы получаем "квазиодноосный" спектр с "квазиизинговскими"

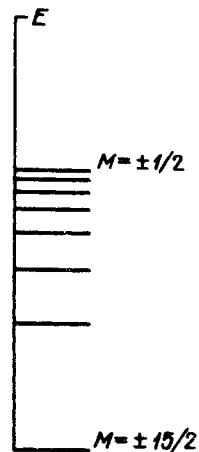


Рис. 3.2. Спектр оператора $\alpha_2 B_2^0 O_2^0$ при $\alpha_2 B_0^0 < 0, J = 15/2$

Таблица 3.2

Компоненты g -тензора для дублетов иона Dy^{3+} в монокристалле Y (гексагональное кристаллическое поле)

Дублет	g_{\parallel}	g_{\perp}	Дублет	g_{\parallel}	g_{\perp}
1	1,54	10,35	5	19,78	0
2	3,20	0	6	13,85	1,28
3	16,31	0,96	7	10,96	0
4	3,23	8,11	8	5,90	8,11

(а иногда и с чисто изинговским) дублетами. Изложенные соображения хорошо иллюстрирует спектр иона Dy^{3+} в монокристалле Y (рис. 2.2), где почти во всех дублетах преобладает вес какого-либо одного из состояний $|\pm M\rangle$. Исключением являются два дублета, волновые функции которых представляют собой линейные комбинации состояний $|\pm 5/2\rangle$ и $|\pm 7/2\rangle$ с относительно слабо отличающимися весами этих состояний. Это связано, по-видимому, с тем, что состояния $|\pm 5/2\rangle$ и $|\pm 7/2\rangle$ в спектре оператора $\alpha_2 B_2^0 O_2^0$ (основного среди операторов с $m=0$ в гамильтониане (2.2.12) согласно данным работы [4]) близки по энергии, поэтому оператор $\alpha_6 B_6^0 O_6^0$ должен очень сильно смешивать эти состояния. Как видно из табл. 3.2 (дублеты нумеруются в порядке возрастания энергии), в соответствии с наблюдаемым характером волновых функций дублеты, в которых преобладает вес одного из состояний $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 15/2\rangle$, $|\pm 9/2\rangle$ (дублеты 2, 5, 7 соответственно), являются чисто изинговскими. Матричные элементы операторов J_x , J_y на состояниях, представленных в волновых функциях этих дублетов, равны нулю, т.е. $g_{\perp} = 0$ (это эффект симметрии кристаллического поля). Дублеты 3, 6, где основной вклад дают состояния $|\pm 13/2\rangle$ и $|\pm 11/2\rangle$ соответственно, — квазиизинговские ($g_{\parallel} \gg g_{\perp}$). Дублеты с $M = \pm 5/2$, $\pm 7/2$ обладают почти изотропным g -тензором. Основной дублет, где велик вес состояния $|\pm 1/2\rangle$, характеризуется большим значением g -фактора в базисной плоскости ($g_{\perp} \gg g_{\parallel}$), что находится в соответствии с предсказаниями нашей простейшей модели.

§ 5. Ванфлековские слагаемые в спин-гамильтониане.

Общая картина влияния магнитного поля на спектр редкоземельного иона

Выше уже отмечалось, что квадратичные по магнитному полю (ванфлековские) слагаемые в спин-гамильтониане крамерсовского дублета приводят к сдвигу "центра тяжести" этого дублета. Несколько иной механизм влияния этих слагаемых в случае некрамерсовских случайных дублетов. Обсудим, например, их влияние для некрамерсовского иона, занимающего позицию с симметрией C_3 , основным состоянием которого является квазидублет с волновыми функциями $|A_1\rangle, |A_1'\rangle$ (изинговская ось совпадает с осью z исходной системы координат).

Для квадратичного по полю слагаемого $\mathcal{H}_Z P \mathcal{H}_Z$ в эквивалентном гамильтониане (3.2.1) матрица в базисе из функций $|A_1\rangle, |A_2\rangle$ имеет

следующий вид:

$$\left\| \begin{array}{cc} \sum_{ij} a_{ij} H_i H_j & \sum_{ij} b_{ij} H_i H_j \\ \sum_{ij} b_{ij} H_i H_j & \sum_{ij} a'_{ij} H_i H_j \end{array} \right\|, \quad (1)$$

где

$$a_{ij} = \langle A_1 | J_i P J_j | A_1 \rangle = \sum_n (E_0 - E_n)^{-1} \langle A_1 | J_i | n \rangle \langle n | J_j | A_1 \rangle, \quad (2)$$

$$a'_{ij} = \langle A'_1 | J_i P J_j | A'_1 \rangle, \quad b_{ij} = \langle A_1 | J_i P J_j | A'_1 \rangle.$$

Суммирование в (2) (а также в развернутых выражениях для a'_{ij} и b_{ij} , которые мы не выписываем) ведется по всем состояниям $|n\rangle$, отличным от состояний $|A_1\rangle$, $|A'_1\rangle$. Нетрудно убедиться, что $a_{ij} = a'_{ij} = b_{ij} = 0$, если один из индексов i, j есть z , а второй — x или y ; на остальные параметры нет никаких ограничений и в общем случае они отличны от нуля. Таким образом, за счет квадратичных по полю слагаемых квазидублет начинает "чувствовать" магнитное поле, приложенное перпендикулярно изинговской оси.

Вообще, матрица (1) по своей структуре существенно отличается от аналогичной матрицы оператора $\mathcal{H}_Z P \mathcal{H}_Z$ на волновых функциях крамерсовского дублета. Для крамерсовского дублета эта матрица диагональна и, кроме того, $a_{ij} = a'_{ij}$; в результате влияния квадратичных по полю слагаемых сводится только к сдвигу крамерсовского дублета как целого. В случае же квазидублета некрамерсовского иона из формального соответствия матрицы (1) спин-гамильтониану

$$\mathcal{H}_Z P \mathcal{H}_Z = A + B S_z + C S_x, \quad (3)$$

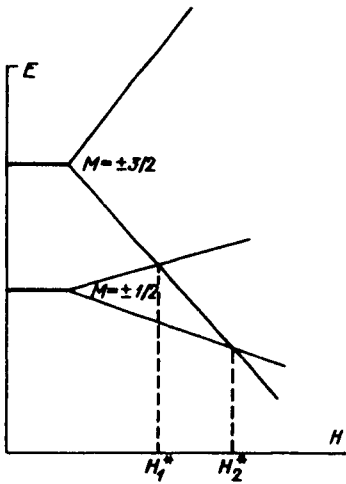
где

$$A = \frac{1}{2} \sum_{ij} (a_{ij} + a'_{ij}) H_i H_j, \quad B = \sum_{ij} (a_{ij} - a'_{ij}) H_i H_j, \quad C = 2 \sum_{ij} b_{ij} H_i H_j,$$

следует, что квадратичные по полю слагаемые не только сдвигают квазидублет как целое, но и изменяют величину его расщепления (в частности, при увеличении поля расщепление квазидублета может уменьшаться). Изменение величины расщепления квазидублета фактически является следствием различия "скоростей" движения образующих его синглетов по энергетической шкале.

В общем случае при изменении магнитного поля все уровни, принадлежащие основному мультиплету редкоземельного иона, характеризуются различными скоростями изменения их энергии. Иногда реализуется ситуация, когда энергия некоторого возбужденного уровня уменьшается с увеличением магнитного поля быстрее, чем энергия основного уровня. Тогда при некотором значении поля $H = H^*$ имеет место пересечение уровней и смена основного состояния. Свойства системы вблизи точки пересечения уровней имеют специфические особенности и заслуживают отдельного рассмотрения (гл. 11).

Рис. 3.3. Пересечение энергетических уровней в магнитном поле



В качестве иллюстрации общего влияния магнитного поля на спектр иона рассмотрим простейший случай, когда редкоземельный ион с $J = 3/2$ находится в кристаллическом поле с гамильтонианом $\mathcal{H}_{кр} = \alpha_2 B_2^0 O_2^0$ и внешнее магнитное поле приложено вдоль оси квантования оператора O_2^0 (оси симметрии кристаллического поля). В этом случае полный гамильтониан иона

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{кр} + \mathcal{H}_Z = \alpha_2 B_2^0 O_2^0 + g_J \mu_B JH = \\ &= \alpha_2 B_2^0 [3J_z^2 - J(J+1)] + g_J \mu_B J_z H \quad (4) \end{aligned}$$

имеет собственные значения, определяемые формулами

$$E_{\pm 1/2}(H) = -3\alpha_2 B_2^0 \pm \frac{1}{2} g_J \mu_B H, \quad E_{\pm 3/2}(H) = 3\alpha_2 B_2^0 \pm \frac{3}{2} g_J \mu_B H. \quad (5)$$

Пусть $\alpha_2 B_2^0 > 0$. Тогда при $H=0$ основным уровнем иона является дублет $|\pm 1/2\rangle$ с энергией $E_{\pm 1/2}(0) = -3\alpha_2 B_2^0$, а возбужденным – дублет $|\pm 3/2\rangle$ с энергией $E_{\pm 3/2}(0) = 3\alpha_2 B_2^0$.

В магнитном поле дублеты расщепляются; образуются 4 уровня, каждый из которых характеризуется некоторой "скоростью движения" по энергетической шкале при изменении магнитного поля (рис. 3.3). Из формул (5) и рис. 3.3 видно, что при увеличении магнитного поля уровни $E_{-3/2}$ и $E_{1/2}$ смещаются навстречу друг другу и в критическом поле $H = H_1^* = 3\alpha_2 B_2^0 / g_J \mu_B$, определяемом из условия $E_{-3/2}(H_1^*) = E_{1/2}(H_1^*)$, пересекаются. Но это не единственное пересечение. Уровень $E_{-3/2}$ имеет наибольшую "отрицательную скорость" и в поле $H = H_2^* = 6\alpha_2 B_2^0 / g_J \mu_B$ "догоняет" основной уровень $E_{-1/2}$, "движущийся" более медленно. При $H = H_2^*$ эти уровни пересекаются и происходит смена основного состояния в спектре иона.

§ 6. "Замораживается" ли орбитальный момент редкоземельных ионов в кристаллическом поле?

Иногда в литературе можно встретить высказывания о "замораживании" (или "частичном замораживании") орбитального момента редкоземельных ионов в кристаллическом поле по аналогии с таким явлением, хорошо известным для d -ионов. Однако полной аналогии здесь нет. Хотя в основе эффекта "замораживания" в обоих случаях (d - и f -ионов) лежит одна и та же причина – влияние кристаллического окружения на орбитальную часть углового момента иона, механизмы реализации этого влияния различны. Обсудим этот вопрос более подробно.

О замораживании орбитального момента d -иона говорят, когда основным состоянием иона, возникающим в результате расщепления хундовско-

го термина сильным кристаллическим полем, является орбитальный синглет. Такую ситуацию мы уже рассматривали в § 3.1 на простом примере орбитального синглета, двукратно вырожденного по спину. В общем случае $S > 1/2$ суть эффекта остается прежней: оператор $L + 2S$ в гамильтониане \mathcal{H}_Z , определяющий реакцию иона на внешнее магнитное поле, на волновых функциях орбитального синглета эквивалентен спиновому оператору $2S$, т.е. магнитный момент иона в таком основном состоянии имеет чисто спиновую природу. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к небольшому "размораживанию" орбитального момента за счет примешивания возбужденных орбитальных состояний. Возникают анизотропные поправки порядка λ/Δ к чисто спиновому g -фактору, где λ — константа спин-орбитальной связи и Δ — характерная величина расщепления хундовского термина в кристаллическом поле.

К редкоземельным ионам, у которых энергия спин-орбитального взаимодействия обычно значительно превосходит энергию кристаллического поля, рассмотренная картина неприменима. Однако, как мы видели выше, и у f -ионов в кристалле при низких температурах магнитные свойства существенно иные, чем у свободных ионов. Отметим важнейшие различия.

1. Сильная анизотропия g -тензора, намагниченности насыщения и восприимчивости иона в кристалле, в отличие от изотропного характера указанных величин в случае свободного иона.

2. Намагниченность насыщения редкоземельных ионов в легком направлении намагничивания (где g -фактор максимален) часто не достигает значения, ожидаемого для свободного иона и равного $M = g_J \mu_B J$ (в расчете на 1 ион).

3. Величина магнитного момента, определяемого из восприимчивости в слабом поле, также меньше, чем для свободного иона.

4. Не всегда достигается насыщение намагниченности; даже при $H \gg T/g_J \mu_B J$ иногда наблюдается рост намагниченности с увеличением поля. Этот эффект обычно является слабым при намагничивании ионов в легком направлении и может быть достаточно сильным в трудном направлении.

На изотермах намагниченности ионов Er^{3+} в монокристалле Y, приведенных на рис. 3.1, обнаруживаются все перечисленные особенности редкоземельных ионов в кристаллах. Действительно, g -тензор для основного дублета иона Er^{3+} сильно анизотропен (согласно (3.2.15) $g_{\parallel}/g_{\perp} \approx 5,5$), намагниченность насыщения в легком направлении намагничивания (вдоль c -оси) достигает только $\sim 7 \mu_B$ вместо $9 \mu_B$ для свободного иона, $\chi_{\parallel} < \chi = g_J \mu_B^2 J(J+1)/3T$ и, наконец, в базисной плоскости при $H \geq T/g_J \mu_B J$ намагниченность не насыщается.

Отмеченные эффекты проявляются наиболее сильно при низких температурах для ионов, занимающих низкосимметричные кристаллические позиции. В этом случае заселенным является только основное состояние редкоземельного иона (дублет, квазидублет и т.д.), в котором отражается симметрия кристаллического поля и конкретные величины параметров гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ и, следовательно, "заложено" влияние окружения иона на орбитальную часть углового момента иона. Основное состояние и определяет специфические особенности низкотемпературных свойств редкоземельного иона; эти особенности можно рассматривать как следствие

"частичного замораживания" магнитного момента. Можно, например, сказать, что у иона Er^{3+} в Y заморожена часть магнитного момента вдоль гексагональной оси ($\sim 22\%$) и почти полностью заморожен магнитный момент в базисной плоскости (частичное его размораживание обусловлено ванфлековским взаимодействием с возбужденными состояниями). У изинговских крамерсовских ионов полностью заморожен магнитный момент в направлениях, перпендикулярных изинговской оси.

Крайним проявлением эффекта замораживания являются редкоземельные ионы с синглетным основным состоянием в кристаллическом поле. К ним относятся ионы Pr^{3+} и Tm^{3+} в некоторых соединениях. Очевидно, что намагниченность таких ионов при $T \rightarrow 0$ будет определяться только ванфлековским механизмом (т.е. только за счет этого механизма осуществляется слабое размораживание практически полностью замороженного момента). Синглетный магнетизм редкоземельных ионов подробно обсуждается в гл. 10.

ГЛАВА 4

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Многие особенности редкоземельных магнетиков, позволяющие выделить эти материалы в отдельный класс магнитоупорядоченных соединений, связаны со спецификой обменных взаимодействий, в которых участвуют редкоземельные ионы. Отметим два наиболее важных обстоятельства, определяющих характер данных взаимодействий в редкоземельных магнетиках. Во-первых — это сильная анизотропия магнитных свойств f -ионов в кристалле, обусловленная наличием низкосимметричного кристаллического окружения. Второе более фундаментальное обстоятельство связано с внутренними электронными свойствами самого f -иона (сильная спин-орбитальная связь). Оказывается, что обменные $f-d$ - и $f-f$ -взаимодействия не удастся даже приближенно описать с помощью классического изотропного обменного гамильтониана Гейзенберга*) из-за сильного влияния орбитального магнетизма редкоземельных ионов (следствие сильной спин-орбитальной связи). Обмен $f-d$ - и $f-f$ -типа существенно анизотропен и описывается "негейзенберговским" гамильтонианом.

Термины "негейзенберговость", "негейзенберговские магнетики" и т.п. в последнее время все чаще встречаются в литературе. Речь в этих случаях идет о магнитных материалах, свойства которых не удастся описать в рамках простого обменного гамильтониана, билинейного по спинам взаимодействующих ионов. Таким образом, магнитоупорядоченные соединения, в состав которых входят редкоземельные ионы, являются типичными представителями негейзенберговских магнетиков. Их "негейзенберговость" заключается в сильной анизотропии обменных взаимодействий с участием f -ионов, и именно в этом смысле мы будем использовать ниже данный термин*).

Для изложения теории анизотропного обмена в общем виде необходимо применять довольно сложный математический аппарат. Однако основные идеи теории и происхождения анизотропного обмена проще всего проиллюстрировать на простейших моделях, например, на уже ставшей классической, но практически не освещенной в литературе модели $s-p$ -молекулы Ван Флека.

*) Этот обменный гамильтониан называют также гамильтонианом Гейзенберга — Дирака — Ван Флека.

***) К негейзенберговским магнетикам относят также магнитные материалы с изотропным обменным взаимодействием, для которых наряду с обычным членом $\sim S_1 \cdot S_2$ в обменном гамильтониане важен учет членов вида $(S_1 \cdot S_2)^n$, где $n > 1$.

Для иллюстрации эффективности использования метода спин-гамильтониана при рассмотрении обменных взаимодействий сначала очень кратко обсудим классический обменный гамильтониан.

§ 1. Гамильтониан Гейзенберга — Дирака — Ван Флека

Широко известный гамильтониан Гейзенберга — Дирака — Ван Флека обычно записывается в виде

$$\mathcal{H}_{об} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем различным парам $\{i, j\}$ узлов кристалла, в которых находятся ионы со спинами S_i и S_j ; J_{ij} — обменные константы, характеризующие взаимодействие между этими ионами.

После того как Гайтлер и Лондон [1] на примере молекулы водорода продемонстрировали зависимость энергии взаимодействия атомов от взаимной ориентации спинов электронов, Гейзенберг [2] применил их результаты для описания ферромагнетизма модельного непроводящего кристалла, состоящего из атомов с одним s -электроном вне замкнутых оболочек. Дирак [3] показал, что электростатическое по природе обменное взаимодействие можно описать гамильтонианом, имеющим вид скалярного произведения спинов взаимодействующих электронов. И, наконец, Ван Флек [4] обобщил дираковскую форму записи обменного гамильтониана на обменные взаимодействия между атомами в молекулах и кристаллах, причем во всех случаях речь шла об атомах и ионах, в основном состоянии которых орбитальный момент $L = 0$.

Большие усилия теоретиков были направлены на изучение квантовостатистических свойств многочастичной системы с гамильтонианом (1). Значительное внимание уделялось также обоснованию этого гамильтониана с позиции более глубоких принципов квантовой механики и статистической физики. С помощью гамильтониана (1) удалось понять широкий спектр проблем магнетизма.

Рассматриваемый обменный гамильтониан по существу является спин-гамильтонианом, дающим приближенное описание той части энергетического спектра магнитного кристалла, которая непосредственно примыкает к основному состоянию. Это можно пояснить на примере модельной системы, представляющей собой кристалл, в каждом узле которого находится атом с единственным электроном в s -состоянии. Если пренебречь всеми видами взаимодействий между электронами, то основное состояние такой системы будет вырожденным (с кратностью 2^N , где N — число узлов), поскольку проекция спина каждого электрона на некоторое выделенное направление может принимать два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Учет взаимодействия между электронами по теории возмущений приводит к снятию вырождения основного состояния. Для расчета спектра нужно построить матрицу оператора возмущения на волновых функциях нулевого приближения, представляющих собой соответствующие детерминанты Слэтера (которые составлены из одноэлектронных волновых функций на каждом атоме) и затем найти ее собственные значения. Оказывается, что эту матрицу

можно разложить на сумму прямых произведений матриц Паули*); операторным эквивалентом такого разложения и является обменный спин-гамильтониан (1). Ниже на конкретных примерах будет показано, как "работает" эта процедура.

Очень важно, что обменный гамильтониан (1) позволяет работать с волновыми функциями в виде произведений одночастичных спиновых функций, относящихся к различным узлам кристалла, вместо использования антисимметричных волновых функций в виде детерминантов Слэтера. При этом обеспечивается равенство матричных элементов оператора межэлектронного взаимодействия на волновых функциях в виде детерминантов Слэтера и матричных элементов оператора (1) на спиновых волновых функциях.

Хотя достаточно строго обосновать выражение (1) удастся лишь для некоторых частных случаев и имеются определенные теоретические ограничения на его применимость, практически "оно работает удивительно хорошо" [5, 6].

§ 2. Гамильтониан прямого обмена

Обычно различают прямое и не прямое обменные взаимодействия.

Гамильтониан прямого обмена достаточно подробно обсуждается в ряде монографий, однако мы считаем целесообразным дать его краткий вывод для простейшей модели прямого обмена. Во-первых, это позволит ввести основные понятия и соотношения, необходимые для дальнейшего изложения теории сверхобменного взаимодействия и анизотропного обмена. Во-вторых, попутно можно будет выяснить причину появления негейзенберговских членов в обменном гамильтониане в случае изотропного обмена, чтобы четко отличать этот тип негейзенберговости от анизотропного обменного взаимодействия (см. сноску на с. 67).

Итак, пусть в каждом из N узлов кристалла находится атом с одним электроном в невырожденном орбитальном состоянии и

$$\Psi_m(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_N, \sigma_N)$$

— антисимметризованные N -электронные волновые функции для 2^N -кратно вырожденного основного состояния такой системы в предположении отсутствия взаимодействия между атомами. Волновую функцию определяет совокупность квантовых чисел $m = \{m_{s_1}, m_{s_2}, \dots, m_{s_N}\}$ (проекции спинов электронов). Функции Ψ_m можно выбрать в виде детерминантов Слэтера, составленных из одноэлектронных волновых функций, относящихся к различным узлам кристалла:

$$\Psi_m = (N!)^{-1/2} \sum_P \delta_P P \left[\prod_{i=1}^N \phi_i(r_i) \chi_{m_{s_i}}(\sigma_i) \right] = (N!)^{-1/2} \sum_P \delta_P P [\Phi_0 \Theta_m], \quad (1)$$

*) Точнее, на сумму матриц порядка $2^N \times 2^N$, каждая из которых содержит блок 4×4 прямого произведения матриц Паули

$$\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = \sigma_{ix} \times \sigma_{jx} + \sigma_{iy} \times \sigma_{jy} + \sigma_{iz} \times \sigma_{jz},$$

а все остальные матричные элементы равны нулю.

где $\phi_i(r_i)$ и $\chi_{m_{si}}(\sigma_i)$ – одноэлектронные, а

$$\Phi_0 = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i), \quad \Theta_m = \prod_{i=1}^N \chi_{m_{si}}(\sigma_i) \quad (2)$$

– N -электронные орбитальные и спиновые волновые функции соответственно; P – операторы перестановок электронов между одноэлектронными состояниями (суммирование ведется по всем возможным $N!$ перестановкам в N -электронной системе); $\delta_p = 1$ для четной перестановки, $\delta_p = -1$ для нечетной*).

Сумму операторов перестановок в выражении (1) удобно представить в виде

$$\sum_P \delta_p P = 1 - \sum_{i < j} P_{ij} + P_m. \quad (3)$$

Здесь первое слагаемое в правой части (единица) соответствует тождественной перестановке, второе слагаемое – всем парным перестановкам электронов (знак “–” учитывает нечетность парной перестановки, т.е. тот факт, что волновая функция меняет знак при перестановке двух частиц), а третье включает в себя операторы перестановок 3-х и более электронов.

Полный гамильтониан кристалла

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_i \mathcal{H}_i(r_i) + \sum_{i < j} V_{ij}(r_i, r_j), \quad (4)$$

где \mathcal{H}_0 – не зависящая от координат электронов часть гамильтониана (взаимодействие между ядрами атомов); $\mathcal{H}_i(r_i)$ – одноэлектронные операторы, описывающие взаимодействие электронов, локализованных вблизи соответствующих узлов кристалла, со всеми ядрами; $V_{ij}(r_i, r_j) = e^2/r_{ij}$ – операторы кулоновского взаимодействия между электронами.

Выбранное нами представление полного гамильтониана кристалла в виде суммы операторов разного типа (одноэлектронных, двухэлектронных) соответствует принципиальному отличию вкладов выделенных слагаемых в эффективное обменное взаимодействие.

Энергетический спектр кристалла, примыкающий к основному состоянию, определяется из решения секулярного уравнения

$$\det \|\mathcal{H} - E\| = 0, \quad (5)$$

где \mathcal{H} – гамильтониан (4) и матрица рассчитываются на волновых функциях (1). Учитывая перестановочную симметрию полного гамильтониана кристалла ($P\mathcal{H} = \mathcal{H}P$) и антисимметризованных волновых функций (1) ($P\Psi = \delta_p\Psi$), а также принимая во внимание очевидное соотношение $\langle \Psi_1 | P\Psi_2 \rangle = \langle P^{-1}\Psi_1 | \Psi_2 \rangle$, справедливое для любых волновых

*Четная перестановка сводится к четному числу парных перестановок (транспозиций), нечетная – к нечетному числу парных перестановок.

функций Ψ_1 и Ψ_2 и произвольной перестановки P^*), легко получить

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m | \mathcal{H} | \Psi_m \rangle &= \langle \Psi_m | \mathcal{H} | (N!)^{-1/2} \sum_P \delta_P P(\Phi_0 \Theta_m) \rangle = \\ &= (N!)^{-1/2} \delta_P \sum_P \langle \Psi_m | \mathcal{H} P | \Phi_0 \Theta_m \rangle = \\ &= (N!)^{-1/2} \sum_P \delta_P \delta_{P^{-1}} \langle \Psi_m | \mathcal{H} | \Phi_0 \Theta_m \rangle = \\ &= (N!)^{1/2} \langle \Psi_m | \mathcal{H} | \Phi_0 \Theta_m \rangle \end{aligned}$$

(четность перестановок P и P^{-1} одинакова, поэтому $\delta_P \delta_{P^{-1}} = 1$) и аналогично

$$\langle \Psi_m | \Psi_m \rangle = (N!)^{1/2} \langle \Psi_m | \Phi_0 \Theta_m \rangle.$$

Типичный элемент матрицы $\|\mathcal{H} - E\| \equiv \|\Delta\mathcal{H}\|$ с учетом полученных соотношений можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m | \Delta\mathcal{H} | \Psi_m \rangle &= (N!)^{1/2} \langle \Phi_0 \Theta_m | \Delta\mathcal{H} | \Psi_m \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 \Theta_m | \Delta\mathcal{H} | \sum_P \delta_P P(\Phi_0 \Theta_m) \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 \Theta_m | \Delta\mathcal{H} | (1 - \sum_{i < j} P_{ij} + P_m) (\Phi_0 \Theta_m) \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | \Delta\mathcal{H} | \Phi_0 \rangle \langle \Theta_m | \Theta_m \rangle - \\ &- \sum_{i < j} \langle \Phi_0 | \Delta\mathcal{H} P_{ij}^r | \Phi_0 \rangle \langle \Theta_m | P_{ij}^s | \Theta_m \rangle + \\ &+ \langle \Phi_0 \Theta_m | \Delta\mathcal{H} P_m | \Phi_0 \Theta_m \rangle = (E_0 - E) \langle \Theta_m | \Theta_m \rangle - \\ &- \sum_{i < j} (J'_{ij} - E | S_{ij} |^2) \langle \Theta_m | P_{ij}^s | \Theta_m \rangle + O(|S_{ij}|^3). \end{aligned} \quad (6)$$

Введены следующие обозначения: P_{ij}^r и P_{ij}^s — операторы парных перестановок пространственных и спиновых координат электронов соответственно, причем $P_{ij} = P_{ij}^r \cdot P_{ij}^s$;

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle = \mathcal{H}_0 + \sum_i \langle \phi_i | \mathcal{H}_i | \phi_i \rangle + \\ &+ \sum_{i < j} \langle \phi_i \phi_j | e^2 / r_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

— энергия прямого кулоновского взаимодействия в невырожденном орбитальном состоянии $|\Phi_0\rangle$ кристалла; $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ — интегралы перекрытия, отличные от нуля вследствие неортогональности одноэлект-

* Результатом действия оператора P^{-1} на обе волновые функции в интегралах, определяющих их скалярное произведение, является простое переименование переменных интегрирования.

ронных орбитальных функций ϕ_i ;

$$J'_{ij} = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} P_{ij}^r | \Phi_0 \rangle = \langle \phi_i \phi_j | (e^2/r_{ij}) P_{ij}^r | \phi_i \phi_j \rangle + \\ + \langle \Phi_0 | (\mathcal{H}_0 + \sum_k \mathcal{H}_k + \sum_{kl \neq ij} e^2/r_{kl}) P_{ij} | \Phi_0 \rangle = \\ = \langle \phi_i \phi_j | e^2/r_{ij} | \phi_j \phi_i \rangle + \text{члены с интегралами } S_{ij}; \quad (8)$$

J'_{ij} — обменные интегралы, в записи которых специально выделены положительно определенные гейзенберговские обменные интегралы

$$\langle \phi_i \phi_j | e^2/r_{ij} | \phi_j \phi_i \rangle. \quad (9)$$

Кроме того, в (6) использовано представление (3) для суммы операторов перестановок и учтено, что гамильтониан \mathcal{H} не зависит от спиновых переменных.

При слабой неортогональности орбитальных функций $\phi_i(r_i)$, относящихся к различным узлам кристалла, интегралы перекрытия S_{ij} являются малыми параметрами. В этом случае, как видно из (6), с точностью до членов $\sim |S_{ij}|^2$ включительно *) решение секулярного уравнения (5) с матрицей $\|\mathcal{H} - E\|$, определенной на детерминантах Слэтера (1), сводится к решению уравнения

$$\det \|\tilde{\mathcal{H}} - E\| = 0, \quad (10)$$

где

$$\tilde{\mathcal{H}} = E_0 - \sum_{i < j} (J'_{ij} - E_0 |S_{ij}|^2) P_{ij}^s \quad (11)$$

— обменный гамильтониан, действующий в пространстве спиновых функций

$$\Theta_m = \prod_{i=1}^N \chi_{m, s_i}(\sigma_i),$$

и матрица $\|\tilde{\mathcal{H}} - E\|$ определена на этих спиновых функциях. Используя хорошо известное соотношение Дирака [7]

$$P_{ij}^s = 1/2 + 2s_i \cdot s_j, \quad (12)$$

где s_i, s_j — спиновые операторы для спина $s = 1/2$, и вводя новые обменные параметры

$$J_{ij} = J'_{ij} - E_0 |S_{ij}|^2, \quad (13)$$

из (11) получим окончательный вид обменного спин-гамильтониана в рассмотренной модели прямого обмена

$$\tilde{\mathcal{H}} = E_0 - \sum_{i < j} J_{ij} (1/2 + 2s_i \cdot s_j). \quad (14)$$

Заметим, что обменные параметры (13) сводятся к гейзенберговским обменным интегралам (9) только в том случае, когда можно пренебречь

*) Имеются в виду не только члены, явно содержащие $|S_{ij}|^2$, но и члены одного с ними порядка, например, члены $\langle \phi_i \phi_j | \mathcal{H}_i P_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \mathcal{H}_i | \phi_j \rangle \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ (\mathcal{H}_i — одноэлектронный оператор). Очевидно, что и обменные интегралы $J'_{ij} \sim |S_{ij}|^2$. В таком же смысле нужно понимать и члены более высокого порядка по S_{ij} , т.е. члены $O(|S_{ij}|^3)$ в (6).

неортогональностью орбитальных функций $\phi_i(r_i)$. Для ортогональных орбиталей $S_{ij} = 0$ *) и спектр спин-гамильтониана (14) точно воспроизводит спектр исходного полного гамильтониана \mathcal{H} кристалла.

Мы здесь не рассматриваем конкретные выражения для членов порядка $|S_{ij}|^3$ и выше в матричных элементах (6). Можно показать (см. обзор Херринга [8]), что учет членов $\sim |S_{ij}|^3$, связанных с перестановками 3-х электронов, приводит только к несущественной перенормировке обменных параметров J_{ij} в (14); вид спин-гамильтониана (билинейность по спиновым операторам) при этом не изменяется. Таким образом, обменный спин-гамильтониан в форме (14) на самом деле определен с точностью до членов $\sim |S_{ij}|^3$ включительно. Поскольку интегралы перекрытия для волновых функций электронов на соседних атомах $|S_{ij}| \sim \exp(-\alpha R)$, где R — характерное расстояние между ближайшими атомами в кристалле и α — некоторая константа, то неучтенные в (14) члены $\sim |S_{ij}|^4 \sim \exp(-4\alpha R)$ [8].

Рассмотренная простейшая модель прямого обмена имеет, конечно, лишь иллюстративное значение. В реальных кристаллах на каждом атоме (ионе), как правило, находится несколько электронов вне замкнутых оболочек в вырожденных орбитальных состояниях (например, d - или f -электроны), поэтому в общем случае нужно также учитывать обменное взаимодействие электронов на одном узле (т.е. внутриатомные перестановки) и зависимость обменных параметров от орбитальных состояний электронов.

Внутриатомный обмен обычно значительно превосходит межатомные взаимодействия; в частности, он формирует основное состояние атома (иона) с максимально возможным спином, что является следствием положительности внутриатомных обменных интегралов (атомные орбитали на одном центре ортогональны). Это означает, что при анализе межатомных обменных взаимодействий в первом приближении можно исходить из хорошо определенных атомных волновых функций.

Если основное состояние иона в кристалле является орбитально невырожденным (основное состояние S -иона или орбитальный синглет в кристаллическом поле), то заменяя в (1) одноэлектронные волновые функции на многоэлектронные атомные функции, антисимметризованные по внутриатомным перестановкам электронов, можно получить билинейный по спинам обменный гамильтониан, аналогичный гамильтониану (14). В частности, для ионов с наполовину заполненными внешними электронными оболочками (S -ионов), а также для ионов с синглетным по орбите основным состоянием в кристаллическом поле, оболочки которых заполнены менее чем наполовину, нужно просто заменить одноэлектронные спиновые операторы в (14) на операторы S_i, S_j полного спина ионов. Для S -ионов возможность такого описания обменного взаимодействия показал Ван Флек [9].

Влияние орбитального вырождения на обмен в электронной системе мы рассмотрим в следующих параграфах.

В заключение отметим одно обстоятельство, отличающее прямой обмен между одноэлектронными и многоэлектронными атомами в орбитально невырожденных состояниях.

*) Условие $S_{ij} = 0$, очевидно, не означает отсутствия перекрытия волновых функций ϕ_i и ϕ_j ; от нуля отлично дифференциальное перекрытие ортогональных функций.

Рассмотрим, например, обменное взаимодействие в паре ближайших атомов (практически только для таких атомов обменные параметры J_{ij} отличны от нуля). Если на каждом атоме находится по одному электрону, то возможна только одна парная перестановка электронов между атомами, и поэтому в обменном гамильтониане будет присутствовать только билинейный по спинам этих электронов член. В случае многоэлектронных атомов возможны также перестановки 2-х, 3-х, ..., n пар электронов между атомами, где n — меньшее из чисел $2S_i, 2S_j$ (S_i, S_j — полные спины рассматриваемых атомов), и в обменном гамильтониане появляются дополнительные члены $A_2(S_i \cdot S_j)^2, A_3(S_i \cdot S_j)^3, \dots, A_n(S_i \cdot S_j)^n$, соответствующие этим перестановкам [8, 10]. Хотя коэффициенты $A_n \sim |S_{ij}|^{2n}$ и очень быстро убывают по величине с ростом n тем не менее для некоторых соединений члены вида $A_n(S_i \cdot S_j)^n$ необходимо принимать во внимание*). Заметим, что эти негейзенберговские члены в спин-гамильтониане, как и обычный билинейный по спинам гейзенберговский член, описывают изотропный обмен и никак не связаны сорбитальным вырождением электронных состояний, приводящим к анизотропии обмена.

Из-за компактности f -орбиталей прямой обмен для f -ионов обычно не имеет большого значения, но общая идея вывода спин-гамильтониана сохраняется и в других более близких к реальности ситуациях.

Имеется несколько типов непрямого обмена, общей чертой которых является то, что они реализуются за счет наличия некоторой промежуточной подсистемы и проявляются в более высоких порядках теории возмущений (по сравнению с прямым обменом).

Непрямой обмен между локализованными спинами через электроны проводимости называют косвенным обменом или взаимодействием РККИ (взаимодействием Рудермана, Киттеля, Касуи, Иосиды).

В следующем параграфе мы рассмотрим наиболее важное для непроводящих редкоземельных кристаллов сверхобменное взаимодействие — взаимодействие между магнитными ионами через промежуточные немагнитные ионы.

§ 3. Сверхобменное взаимодействие

Основной формой обменного взаимодействия в непроводящих кристаллах, содержащих редкоземельные ионы (а также d -ионы), является сверхобмен.

Еще в начале 30-х годов обратили внимание, что теория прямого обмена Гейзенберга не позволяет объяснить природу магнитного упорядочения в соединениях переходных d -металлов (фторидах MeF_2 , оксидах MeO и др.). В этих соединениях характерные расстояния между магнитными ионами слишком велики ($\sim 4 \text{ \AA}$), чтобы сколько-нибудь заметную роль играл прямой обмен (при таких расстояниях перекрытие атомных d -функций ничтожно мало). Кроме того, нужно было объяснить кажущийся почти универсальным антиферромагнитный характер упорядочения d -ионов в этих соединениях.

*) Свойства магнетиков, в которых важен учет этих членов, подробно обсуждаются в обзоре Нагаева [23].

В 1934 г. Крамерс [11] предложил механизм обменной связи между d -ионами через магнитно-неактивные (в основном состоянии) электроны промежуточного аниона. Этот механизм обменного взаимодействия и стали называть сверхобменом.

Идея Крамерса заключается в том, что магнитный ион (катион) возмущает волновые функции своего соседа — аниона (F^- , O^{2-}), которые приобретают таким образом магнитный характер и влияют на направление спина у другого соседнего катиона. Сверхобмен можно трактовать и несколько иначе — как прямой обмен между ионами с довольно сильно делокализованными волновыми функциями, представляющими собой суперпозиции d - или f -орбиталей катиона и электронных орбиталей немагнитного аниона. Этим двум трактовкам соответствуют два подхода к качественному и количественному анализу сверхобменного взаимодействия; оба подхода были развиты Андерсоном [12–14].

Следуя Андерсону [12] (первый подход), природу сверхобмена вместе с некоторыми количественными оценками обычно поясняют на примере тройной "молекулы" типа $Me-O-Me$ и (Me и O — ионы металла и кислорода соответственно), которая в теории сверхобмена так же популярна, как молекула водорода в теории прямого обмена. В этой модели рассматриваются поправки к энергии основного состояния такой "молекулы" за счет примешивания возбужденных состояний (конфигураций). В высших порядках теории возмущений (минимум в 3-м порядке) появляются поправки к энергии, зависящие от взаимной ориентации спинов магнитных ионов и ответственные за сверхобмен. Эта модель, дающая наглядную картину сверхобменного взаимодействия, изложена во многих руководствах по магнетизму (см., например, [15, 16]), и мы не будем здесь ее приводить. К тому же она обладает рядом существенных недостатков.

Во-первых, согласно Андерсону [13, 14], теория возмущений, лежащая в основе этой модели, плохо сходится. Во-вторых, количественные оценки сверхобмена очень сильно зависят от типа возбужденных конфигураций, включаемых в анализ проблемы. В результате было предложено большое число различных "механизмов" сверхобмена, соответствующих тому или иному выбору возбужденных конфигураций, хотя на практике разделить эти "механизмы" чаще всего не представляется возможным. В-третьих, в обсуждаемой модели с самого начала не разделены эффекты, связанные с обменным взаимодействием магнитных ионов, и эффекты взаимодействия магнитных ионов с лигандами, что в сильной степени усложняет анализ проблемы сверхобмена.

Мы рассмотрим более подробно второй, полуфеноменологический подход к теории сверхобмена, обладающий хорошей сходимостью и, как отмечает его автор Андерсон, такой же степенью общности, как и другие подобные полуфеноменологические теории в физике твердого тела (например, метод эффективной массы в теории полупроводников или ферми-жидкостный подход в теории металлов).

Гамильтониан модели Андерсона. В основе теории Андерсона лежит следующий гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} b_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ij\sigma\sigma'} U_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'} + \frac{1}{2} \sum'_{ijk\ell\sigma\sigma'} U_{ij;k\ell} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{i\sigma} a_{k\sigma}, \quad (1)$$

где $a_{i\sigma}^+$, $a_{i\sigma}$ — соответственно операторы рождения и уничтожения электрона на узле i со спином σ , т.е. в состоянии с функцией Ванье

$$\varphi(r - R_i, \sigma) = \phi(r - R_i) \chi(\sigma) \equiv |i\rangle|\sigma\rangle, \quad (2)$$

$\hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ — оператор числа электронов на узле i со спином σ ;

$$b_{ij} = \langle i | T + V | j \rangle \quad (3)$$

— амплитуда перехода (интеграл переноса) электрона с узла i на узел j (T и V — операторы кинетической энергии и кристаллического поля соответственно),

$$U_{ij;kl} = \langle ij | U | kl \rangle, \quad (4a)$$

$$U_{ij} \equiv U_{ij,ij} = \langle ij | U | ij \rangle \quad (4b)$$

(U — оператор кулоновского взаимодействия между электронами). Штрих у знака суммы по i, j, k, l означает, что в сумме нужно опустить члены с $i = k$ и $j = l$, которые специально выделены в гамильтониане (1) в качестве второго слагаемого. Очевидно, что второе слагаемое в (1) описывает прямое кулоновское взаимодействие электронов: третье слагаемое представляет всю остальную часть межэлектронного взаимодействия.

Обсудим более подробно вопрос о том, какой физической реальности соответствует гамильтониан (1) и как выбираются одноэлектронные волновые функции $\varphi(r - R_i, \sigma)$. Прежде всего отметим, что суммирование в (1) ведется только по магнитным узлам кристалла и функции (2) описывают магнитно-активные электроны на этих узлах с учетом эффектов ковалентности и других взаимодействий электронов с кристаллическим окружением, исключая обменные и магнитодипольные взаимодействия. Фактически $\varphi(r - R_i, \sigma)$ — это волновые функции магнитных ионов в диамагнитной матрице; орбитальный индекс у этих функций (и, следовательно, у операторов $a_{i\sigma}^+$, $a_{i\sigma}$) в данном случае отсутствует, поскольку рассматривается простейшая модель, когда каждому магнитному узлу кристалла соответствует единственная орбитально невырожденная волновая функция $\phi(r - R_i)$.

В обсуждаемом подходе Андерсона с самого начала четко разделены две задачи: 1) определение одноэлектронных волновых функций магнитных ионов в поле лигандов и 2) расчет непосредственного взаимодействия "одетых" магнитных ионов — "одетых" взаимодействием с лигандами.

Расчет волновых функций $\varphi(r - R_i, \sigma)$ и энергетического спектра $\epsilon(k, \sigma)$ магнитно-активных электронов является трудной, но хорошо исследованной задачей одноэлектронной теории твердого тела. Она сводится к решению соответствующих уравнений для самосогласованного поля Хартри. Заметим, что амплитуда переноса b_{ij} в гамильтониане (1) связана с энергетическим спектром электрона известным соотношением

$$b_{ij} = \sum_k e^{ik(R_i - R_j)} \epsilon(k), \quad (5)$$

где суммирование ведется по всем k в первой зоне Бриллюэна, $\epsilon(k)$ — закон дисперсии электрона (зонная энергия). Происхождение этого соотношения становится понятным, если принять во внимание, что первый член в гамильтониане (1) фактически описывает перескоки электронов от узла к узлу, т.е. зонный характер энергетического спектра электронов.

Решение задачи 2 заключается в анализе и диагонализации гамильтониана (1) (или подобного ему гамильтониана для реального кристалла), который как раз и описывает взаимодействие между "одетыми" магнитными ионами. Очень важно, что на этом этапе промежуточные немагнитные ионы (лиганды или анионы) полностью выпадают из рассмотрения, так как их влияние уже учтено в волновых функциях $\varphi(r-R_i, \sigma)$ при решении задачи 1. В таком подходе сверхобменное взаимодействие формально ничем не отличается от обменного взаимодействия, обусловленного прямым перекрытием волновых функций.

В тех соединениях, где магнитными ионами являются d -ионы, энергия кулоновского отталкивания электронов на одном узле $U = U_{ii} \sim 10$ эВ, в то время как амплитуда переноса для ближайших соседей $b = b_{(ij)} \sim 1$ эВ [17, 18]. При переходе к f -ионам величина U , очевидно, возрастает, а величина b уменьшается. Малость отношения b/U является хорошим основанием для использования теории возмущений при анализе гамильтониана (1).

Эффективный спин-гамильтониан для основного состояния кристалла. Представим гамильтониан (1) в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \epsilon \mathcal{H}' + \epsilon^2 \mathcal{H}'', \quad (6)$$

где

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{ij, \sigma\sigma'} U_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \approx \frac{1}{2} U \sum_{i, \sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma}, \quad (7a)$$

$$\epsilon \mathcal{H}' = \sum_{ij, \sigma} b_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma}, \quad (7b)$$

$$\epsilon^2 \mathcal{H}'' = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} U_{ij;kl} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'} a_{k\sigma} a_{l\sigma'}. \quad (7b)$$

ϵ — параметр малости, зависящий от степени перекрытия волновых функций $\phi(r-R_j)$ для соседних узлов кристалла. Поскольку наше изложение носит в основном иллюстративный характер, то для упрощения дальнейших расчетов в (7а) мы пренебрегаем прямым кулоновским взаимодействием электронов, находящихся на разных узлах кристалла, по сравнению с их кулоновским отталкиванием на одном узле (т.е. на одной орбитали $\phi(r-R_i)$).

В основном состоянии гамильтониана \mathcal{H}_0 на каждом узле имеется по одному электрону. Спин электрона при этом не определен, так что основное состояние вырождено по спиновым переменным. Кратность вырождения равна 2^N , где N — число магнитных узлов в кристалле. Энергию основного состояния обозначим E_0 . Возмущение $V = \epsilon \mathcal{H}' + \epsilon^2 \mathcal{H}''$ снимает спиновое вырождение. Оно расщепляет основное состояние кристалла на группу уровней (спиновую зону), причем каждому состоянию, возникающему в результате снятия вырождения, соответствует определенная спиновая волновая функция, описывающая спиновые состояния электронов во всех узлах кристалла (см. также §§ 4.1, 4.2).

Спин-гамильтониан для основного состояния кристалла можно получить по теории возмущений из гамильтониана (6), проецируя оператор \mathcal{H} на подпространство \mathfrak{E}_0 , порождаемое собственными волновыми функциями вырожденного основного состояния гамильтониана \mathcal{H}_0 . Пусть $|n_0\rangle$ — про-

извольная функция, принадлежащая подпространству \mathcal{E}_0 , т.е.

$$\mathcal{H}_0 |n_0\rangle = E_0 |n_0\rangle;$$

она имеет вид

$$|n_0\rangle = |\dots n_{i\sigma}^{(0)} \dots\rangle, \quad (8)$$

где $n_{i\sigma}^{(0)}$ — число электронов на узле i со спином σ (число заполнения состояния $|i\sigma\rangle$, принимающее значения 0 или 1), причем выполняется так называемое условие гомеополарности

$$n_{i\uparrow}^{(0)} + n_{i\downarrow}^{(0)} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (9)$$

отражающее тот факт, что в основном состоянии гамильтониана \mathcal{H}_0 на каждом узле кристалла находится только по одному электрону. Для возбужденных состояний условие (9) не выполняется, поскольку в этих (полярных) состояниях имеется хотя бы один узел с двумя электронами — "двойка" ($n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 2$) и один пустой узел — "дырка" ($n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 0$).

Очевидно, что все волновые функции вида

$$|n_1\rangle = |\dots n_{k\sigma}^{(1)} \dots\rangle, \\ n_{i\uparrow}^{(1)} + n_{i\downarrow}^{(1)} = 2, \quad n_{j\uparrow}^{(1)} + n_{j\downarrow}^{(1)} = 0, \quad n_{k\uparrow}^{(1)} + n_{k\downarrow}^{(1)} = 1, \quad k \neq i, j, \quad (10)$$

описывающие состояния только с одной "двойкой" и одной "дыркой", являются собственными функциями гамильтониана \mathcal{H}_0 , принадлежащими его собственному значению $E_1 = E_0 + U$:

$$\mathcal{H}_0 |n_1\rangle = E_1 |n_1\rangle.$$

Состояния $|n_p\rangle$ с большим числом "двоек" и "дырок" соответствуют еще большим собственным значениям E_p нулевого гамильтониана ($E_p = E_0 + pU$).

Оператор $a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}$ уничтожает электрон на узле j (в спиновом состоянии σ) и рождает его на узле i (в том же самом спиновом состоянии), т.е. при действии на волновую функцию $|n_0\rangle$ или дает в результате нуль, или переводит ее в одну из функций $|n_1\rangle$ (рождает одну "двойку" и одну "дырку"). Это означает, что из всех матричных элементов вида $\langle n_p | a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | n_0 \rangle$ от нуля могут быть отличны только матричные элементы с $p = 1$. Таким образом, матричные элементы оператора возмущения (76) на волновых функциях основного состояния гамильтониана \mathcal{H}_0 ($p = 0$) имеют нулевые значения:

$$\langle n'_0 | \epsilon \mathcal{H}' | n_0 \rangle = \sum_{i, \sigma} b_{ij} \langle n'_0 | a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | n_0 \rangle = 0, \quad (11a)$$

поэтому в первом порядке теории возмущений оператор $\epsilon \mathcal{H}'$ не влияет на энергию основного состояния. Очевидно, также, что

$$\langle n_p | \epsilon \mathcal{H}' | n_0 \rangle = 0, \quad p \neq 1. \quad (11b)$$

Во втором порядке теории возмущений оператору $\epsilon \mathcal{H}'$ соответствует эквивалентный гамильтониан

$$\tilde{\mathcal{H}} = \epsilon^2 \mathcal{H}' P \mathcal{H}' = \epsilon^2 \sum_{n_p \neq n_0} \mathcal{H}' | n_p \rangle (E_0 - E_p)^{-1} \langle n_p | \mathcal{H}', \quad (12)$$

оперирующий в подпространстве функций \mathcal{E}_0 (см. (3.1.1)–(3.1.6)). С учетом (11а, б) матричные элементы гамильтониана (12) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \langle n'_0 | \tilde{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle &= \epsilon^2 \sum_{n_p \neq n_0} (E_0 - E_p)^{-1} \langle n'_0 | \mathcal{H}' | n_p \rangle \langle n_p | \mathcal{H}' | n_0 \rangle = \\ &= \epsilon^2 \sum_{n_1} (E_0 - E_1)^{-1} \langle n'_0 | \mathcal{H}' | n_1 \rangle \langle n_1 | \mathcal{H}' | n_0 \rangle = \\ &= -(\epsilon^2/U) \sum_{n_p} \langle n'_0 | \mathcal{H}' | n_p \rangle \langle n_p | \mathcal{H}' | n_0 \rangle = -U^{-1} \langle n'_0 | (\epsilon \mathcal{H}')^2 | n_0 \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

где принято также во внимание условие полноты

$$\sum_{n_p} |n_p\rangle \langle n_p| = 1$$

системы собственных функций гамильтониана \mathcal{H}_0 .

После подстановки в (13) выражения (7б) получаем

$$\begin{aligned} \langle n'_0 | \tilde{\mathcal{H}}' | n_0 \rangle &= -U^{-1} \langle n'_0 | \sum_{ij, \sigma} b_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \sum_{kl, \sigma'} b_{kl} a_{k\sigma'}^+ a_{l\sigma'} | n_0 \rangle = \\ &= \langle n'_0 | - \sum_{ij, \sigma\sigma'} (|b_{ij}|^2/U) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} a_{j\sigma'}^+ a_{i\sigma'} | n_0 \rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

поскольку в силу условия гомеоплярности отличными от нуля являются, очевидно, только матричные элементы с $i=l$ и $j=k$. Таким образом, во втором порядке теории возмущений оператору $\epsilon \mathcal{H}'$ соответствует эквивалентный гамильтониан

$$\tilde{\mathcal{H}}' = - \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} (|b_{ij}|^2/U) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} a_{j\sigma'}^+ a_{i\sigma'}. \quad (15)$$

Матричные элементы оператора $\epsilon^2 \mathcal{H}''$ (см. (7в)) на волновых функциях основного состояния отличны от нуля уже в первом порядке теории возмущений и по порядку величины совпадают с матричными элементами (14) ($\sim \epsilon^2$). Как и в (14),

$$\begin{aligned} \langle n'_0 | \epsilon^2 \mathcal{H}'' | n_0 \rangle &= \langle n'_0 | \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} U_{ij;kl} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'}^+ a_{l\sigma'} a_{k\sigma} | n_0 \rangle = \\ &= \langle n'_0 | \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} J_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'}^+ a_{i\sigma'} a_{j\sigma} | n_0 \rangle, \end{aligned} \quad (16)$$

так что соответствующий эквивалентный гамильтониан для оператора $\epsilon^2 \mathcal{H}''$ подобен эквивалентному гамильтониану (15):

$$\tilde{\mathcal{H}}'' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} J_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'}^+ a_{i\sigma'} a_{j\sigma}, \quad (17)$$

где $J_{ij} = U_{ij;ji}$.

Используя соотношения антикоммутиации

$$\begin{aligned} \{a_{i\sigma}^+, a_{j\sigma'}\} &= a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'} + a_{j\sigma'} a_{i\sigma}^+ = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}, \\ \{a_{i\sigma}^+, a_{j\sigma'}^+\} &= \{a_{i\sigma} a_{j\sigma'}\} = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

и известное представление спиновых операторов ($s = 1/2$) через операторы $a_{i\sigma}^+$ и $a_{i\sigma}$ [5]

$$\begin{aligned} s_j^+ &= s_{jx} + i s_{jy} = a_{j\uparrow}^+ a_{j\downarrow}, \\ s_j^- &= s_{jx} - i s_{jy} = a_{j\downarrow}^+ a_{j\uparrow}, \quad s_{jz} = \frac{1}{2}(a_{j\uparrow}^+ a_{j\uparrow} - a_{j\downarrow}^+ a_{j\downarrow}) = \frac{1}{2}(\hat{n}_{j\uparrow} - \hat{n}_{j\downarrow}) \end{aligned} \quad (19)$$

(последние соотношения легко проверить, действуя соответствующими операторами на спиновые волновые функции $\chi_{1/2} = |1/2\rangle = |\uparrow\rangle$ и $\chi_{-1/2} = |-1/2\rangle \equiv |\downarrow\rangle$), можно записать эквивалентные гамильтонианы (15), (17) в виде спин-гамильтонианов. Рассмотрим, например, гамильтониан (15). Видно, что каждой паре значений (i, j) в (15) соответствует следующая сумма по спиновым переменным:

$$a_{i\uparrow}^+ a_{j\uparrow} a_{j\uparrow}^+ a_{i\uparrow} + a_{i\downarrow}^+ a_{j\downarrow} a_{j\downarrow}^+ a_{i\downarrow} + a_{i\uparrow}^+ a_{j\uparrow} a_{j\downarrow}^+ a_{i\downarrow} + a_{i\downarrow}^+ a_{j\downarrow} a_{j\uparrow}^+ a_{i\uparrow}. \quad (20)$$

С учетом (18), (19) и условия гомеоплярности (9) для первых двух слагаемых получаем

$$\begin{aligned} a_{i\uparrow}^+ a_{j\uparrow} a_{j\uparrow}^+ a_{i\uparrow} + a_{i\downarrow}^+ a_{j\downarrow} a_{j\downarrow}^+ a_{i\downarrow} &= \hat{n}_{i\uparrow}(1 - \hat{n}_{j\uparrow}) + \hat{n}_{i\downarrow}(1 - \hat{n}_{j\downarrow}) = \\ &= 1 - (\hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{j\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow} \hat{n}_{j\downarrow}) = 1 - (2s_{iz} s_{jz} + 1/2) = -2s_{iz} s_{jz} + 1/2. \end{aligned} \quad (21)$$

Два последних слагаемых в (20) очевидным образом приводятся к выражению

$$-(s_i^+ s_j^- + s_i^- s_j^+) = -2(s_{ix} s_{jx} + s_{iy} s_{jy}). \quad (22)$$

После подстановки (21) и (22) в (15) окончательно получаем

$$\tilde{\mathcal{H}}' = \sum_{ij} (2|b_{ij}|^2/U)(-1/4 + s_i \cdot s_j). \quad (23)$$

Аналогичным образом осуществляется переход от эквивалентного гамильтониана (17) к спин-гамильтониану

$$\tilde{\mathcal{H}}'' = -\sum_{ij} J_{ij} (1/4 + s_i \cdot s_j). \quad (24)$$

Опуская в (23) и (24) несущественные константы, приходим к следующему полному спин-гамильтониану для основного состояния кристалла:

$$\tilde{\mathcal{H}} = -\sum_{ij} J_{ij}^{\text{эф}} s_i \cdot s_j, \quad (25)$$

где

$$J_{ij}^{\text{эф}} = J_{ij} - 2|b_{ij}|^2/U. \quad (26)$$

Спин-гамильтониан (25) получен для простейшей модели. Обобщение этого гамильтониана на случай реальных кристаллов предполагает учет: а) наличия нескольких электронов на одном магнитном ионе и б) наличия орбитального вырождения основного состояния магнитных ионов. Эти вопросы обсуждаются в следующих параграфах данной главы, а пока выясним физический смысл обменных параметров гамильтониана (25).

Эффективный обменный параметр (26) обменного гамильтониана является суммой двух слагаемых. По терминологии Андерсона первое слагаемое соответствует потенциальному, а второе — кинетическому обмену; первое слагаемое — положительно (ср. с прямым обменом для

ортогональных орбиталей), второе – отрицательно (антиферромагнитный обмен).

Возникновение сверхобмена, приводящего к предпочтительности антиферромагнитного упорядочения, можно понять следующим образом. Наличие отличной от нуля амплитуды перехода $b_{ij} \approx b$ приводит во втором порядке теории возмущений к понижению энергии основного состояния на величину

$$\Delta E \approx b_2/U, \quad (27)$$

но этот выигрыш в энергии реализуется только в том случае, когда электроны на соседних узлах i и j имеют противоположное значение спина. В противном случае переход запрещен принципом Паули. Это следует, конечно, и непосредственно из гамильтониана (25) (если в нем не учитывать потенциальный обмен).

§ 4. Анизотропный обмен. Модель $s - p$ -молекулы Ван Флека

До сих пор мы рассматривали обменное взаимодействие между ионами с орбитально невырожденным основным состоянием. Такая ситуация характерна для d -ионов, находящихся в достаточно сильном кристаллическом поле. Кристаллическое поле в этом случае снимает орбитальное вырождение (замораживает орбитальный момент, см. § 4.3). Учет спин-орбитального взаимодействия по теории возмущений дает небольшие анизотропные поправки к обменному спин-гамильтониану (псевдодипольное взаимодействие Ван Флека [19, 20]). Примерами d -ионов, к которым хорошо приложимы эти представления, являются ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} (для основного состояния этих ионов $L = 0$), Cr^{3+} в октаэдрическом окружении и некоторые другие*).

Совершенно иная ситуация в случае редкоземельных ионов.

Мы знаем, что действующее на них кристаллическое поле является слабым; оно значительно меньше спин-орбитального взаимодействия. Поэтому при рассмотрении обмена спин-орбитальную связь нужно учитывать в нулевом порядке теории возмущений. Другими словами, нужно учитывать орбитальное вырождение основного состояния f -иона. Это, очевидно, должно привести к изменению вида обменного спин-гамильтониана.

Впервые на возможность сильной анизотропии обменных взаимодействий с участием редкоземельных ионов указал Вольф [21]. Его предположение вскоре нашло экспериментальное подтверждение [22]. Затем последовал целый поток теоретических и экспериментальных работ, посвященных проблеме анизотропного обмена.

Из теоретических работ в первую очередь следует отметить пионерскую работу Ван Флека [9], в которой на простом примере выяснена природа анизотропного обменного взаимодействия. Ван Флек рассмотрел модель обмена в двухатомной молекуле, атомы которой имеют по одному электрону: у одного атома электрон находится в s -состоянии, у другого – в

* Примером d -иона, для которого в кристаллическом поле сохраняется орбитальное вырождение основного состояния, является Co^{2+} в октаэдрическом окружении.

p -состоянии. Позже эта модель $s-p$ -молекулы, которую можно считать классической в теории анизотропного обмена, обсуждалась Леви [23, 24].

Следуя Ван Флеку и Леви, рассмотрим модель $s-p$ -молекулы более подробно.

Пусть полярная ось сферической системы координат (ось квантования) направлена вдоль прямой, соединяющей центры атомов a, b в $s-p$ -молекуле, т.е. вдоль оси симметрии молекулы. Тогда значениям $m=0$ и $m=\pm 1$ проекции орбитального момента p -электрона на ось квантования будут соответствовать орбитальные конфигурации σ и π^* , показанные на рис. 4.1.

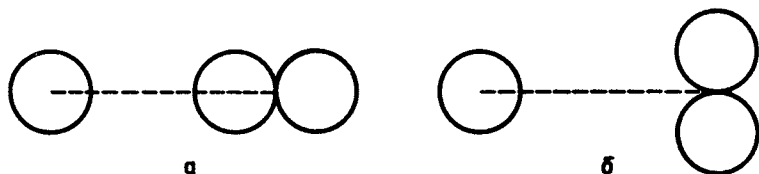


Рис. 4.1. Две орбитальные конфигурации $s-p$ -молекулы: a — σ -конфигурация; b — π -конфигурация

Видно, что в σ -конфигурации перекрытие распределений плотности заряда s - и p -электронов больше, чем в π -конфигурациях, поэтому и обменный интеграл для σ -конфигурации

$$\begin{aligned} J_{\sigma} &= \langle \phi_{10}(r_a) \phi_{00}(r_b) | e^2 r_{ab}^{-1} P_{ab}^r | \phi_{10}(r_a) \phi_{00}(r_b) \rangle = \\ &= \iint \phi_{10}^*(r_a) \phi_{00}^*(r_b) e^2 r_{ab}^{-1} \phi_{10}(r_b) \phi_{00}(r_a) dr_a dr_b = \\ &= \iint \phi_{10}^*(r_a) \phi_{00}(r_a) e^2 r_{ab}^{-1} \phi_{10}(r_b) \phi_{00}^*(r_b) dr_a dr_b = \\ &= \iint \chi_{\sigma}^*(r_a) r_{ab}^{-1} \chi_{\sigma}(r_b) dr_a dr_b \end{aligned} \quad (1)$$

больше аналогичных обменных интегралов для двух π -конфигураций ($J(\pi_{+1}) = J(\pi_{-1}) \equiv J_{\pi}$)

$$\begin{aligned} J_{\pi} &= \langle \phi_{1\pm 1}(r_a) \phi_{00}(r_b) | e^2 r_{ab}^{-1} P_{ab}^r | \phi_{1\pm 1}(r_a) \phi_{00}(r_b) \rangle = \\ &= \iint \chi_{\pi}^*(r_a) r_{ab}^{-1} \chi_{\pi}(r_b) dr_a dr_b. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\phi_{lm}(r) = f_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ — одноэлектронные орбитальные волновые функции, χ_{σ} и χ_{π} — интерференционные плотности заряда в соответствующих орбитальных конфигурациях $s-p$ -молекулы^{**}). Неортогональностью орбиталей в дальнейшем будем пренебрегать.

Таким образом, для каждой орбитальной конфигурации в отдельности обменное взаимодействие можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{\alpha} = -J_{\alpha}(1/2 + 2s_a \cdot s_b), \quad \alpha = \sigma, \pi. \quad (3)$$

*) Имеются две π -конфигурации: π_{+1} и π_{-1} ; они связаны друг с другом поворотом на 90° вокруг оси симметрии молекулы.

***) Формально каждая из двух π -конфигураций характеризуется своей интерференционной плотностью заряда (различна зависимость χ_{π} от угла φ), но интегральный эффект (величина J_{π}) в обоих случаях одинаков.

Согласно (1), (2) зависимость обменного интеграла от конфигурации определяется только орбитальными волновыми функциями p -электрона, точнее, угловыми частями $Y_l^m(\theta, \varphi)$ этих функций. Поэтому будем рассматривать величины J_α в (3) как диагональные матричные элементы некоторого оператора $J(I)$ на волновых функциях $|lm\rangle \equiv Y_l^m(\theta, \varphi)$ с $l = 1, m = 0, 1$, т.е. положим $J_\alpha = \langle 10 | J(I) | 10 \rangle$, $J_\pi = \langle 1, -1 | J(I) | 1, -1 \rangle = \langle 11 | J(I) | 11 \rangle$. В силу аксиальной симметрии $s-p$ -молекулы недиагональные матричные элементы оператора $J(I)$ в выбранном базисе естественно положить равными нулю. Этими условиями оператор $J(I)$ определен полностью, и выражение (3) можно записать в общей операторной форме (безотносительно к какой-либо определенной конфигурации)

$$\mathcal{H}_{об} = -J(I_a) (1/2 + 2s_a \cdot s_b). \quad (4)$$

Это и есть обменный спин-гамильтониан для $s-p$ -молекулы.

Описанный способ введения обменного спин-гамильтониана может показаться несколько искусственным. Однако к точно такому же результату мы приходим и при более последовательном подходе.

Действительно, для расчета энергетического спектра $s-p$ -молекулы по стандартной схеме теории возмущений для вырожденного уровня*) нужно было бы построить матрицу оператора возмущения в базисе из волновых функций

$$\Psi_n(a, b) = \phi_{1m}(r_a) |m_{sa}\rangle \phi_{00}(r_b) |m_{sb}\rangle, \quad (5)$$

где

$$\phi_{1m}(r) = f_1(r) Y_1^m(\theta, \varphi), \quad \phi_{00}(r) = (4\pi)^{-1/2} f_0(r)$$

— орбитальные, а $|m_{si}\rangle$ — спиновые одноэлектронные волновые функции ($m = 0, \pm 1$; $m_{si} = 1/2$), и затем найти ее собственные значения. Но каждый матричный элемент обменной части $\mathcal{H}_{об} = -(e^2/r_{ab}) P_{ab}$ полного оператора возмущения на волновых функциях (5) можно представить в виде произведения двух матричных элементов, один из которых определяется только орбитальными, а другой — только спиновыми волновыми функциями:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | \mathcal{H}_{об} | \Psi_n \rangle &= \langle \phi_{1m'}(r_a) \phi_{00}(r_b) | -e^2 r_{ab}^{-1} P_{ab}^r | \phi_{1m}(r_a) \phi_{00}(r_b) \rangle \times \\ &\times \langle m'_{sa} m'_{sb} | P_{ab}^s | m_{sa} m_{sb} \rangle = \\ &= \langle Y_1^{m'}(\theta_a, \varphi_a) | -J(\theta_a, \varphi_a) | Y_1^m(\theta_a, \varphi_a) \rangle \times \\ &\times \langle m'_{sa} m'_{sb} | 1/2 + 2s_a \cdot s_b | m_{sa} m_{sb} \rangle = \\ &= \langle 1m' | -J(I) | 1m \rangle \langle m'_{sa} m'_{sb} | 1/2 + 2s_a \cdot s_b | m_{sa} m_{sb} \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь P_{ab}^r , P_{ab}^s — операторы парной перестановки пространственных и спиновых координат электронов соответственно; $J(\theta_a, \varphi_a)$ — интегральный

*) В данном случае возмущением является взаимодействие между электронами, взаимодействие электронов с ядром "чужого" атома и спин-орбитальное взаимодействие, а вырожденным уровнем — основное состояние $s-p$ -молекулы в отсутствие всех этих взаимодействий (т.е. основное состояние двух изолированных атомов).

оператор с ядром

$$K(\theta_a, \varphi_a; \theta_b, \varphi_b) = (e^2/4\pi) \iint r_{ab}^{-1} f_1(r_a) f_1(r_b) f_0(r_a) f_0(r_b) dr_a dr_b, \quad (7)$$

т.е.

$$J(\theta, \varphi) | Y_1^m(\theta, \varphi) \rangle = \int K(\theta, \varphi; \theta', \varphi') Y_1^m(\theta', \varphi') d\Omega; \quad (8)$$

при записи матричных элементов оператора P_{ab}^s на спиновых функциях учтено соотношение Дирака (4.2.12).

Таким образом, мы можем представить матрицу $\| \mathcal{H}_{об} \|$ в виде прямого произведения орбитальной и спиновой матриц

$$\| \mathcal{H}_{об} \| = \| -J(I_a) \| \times \| 1/2 + 2s_a \cdot s_b \|. \quad (9)$$

Операторным эквивалентом этого матричного соотношения является эффективный обменный гамильтониан (4).

Заметим, что оператор $J(I)$ в гамильтониане (4) ранее был определен абстрактно, исходя из записи (3) обменного взаимодействия для каждой конкретной конфигурации $s-p$ -молекулы. В данном подходе орбитальный оператор $J(I)$ возникает естественным образом; в координатном представлении он определяется выражениями (7), (8). Нетрудно убедиться, что из этих выражений вытекает аксиальная симметрия оператора $J(I)$ относительно выбранной оси квантования (оси симметрии $s-p$ -молекулы), причем матрица $\| J(I) \|$ в базисе из функций $|lm\rangle \equiv |m\rangle$ имеет вид

$$\begin{array}{c|ccc} m & 1 & 0 & -1 \\ \hline 1 & J_\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & J_\sigma & 0 \\ -1 & 0 & 0 & J_\pi \end{array}, \quad (10)$$

т.е. совпадает с матрицей определенного ранее "абстрактного" оператора $J(I)$.

Оператор $J(I)$ обычным образом можно разложить в ряд по неприводимым тензорным операторам (например, по степенсовским эквивалентным операторам O_n^m):

$$J(I) = \sum_{nm} \Gamma_{nm} O_n^m(I). \quad (11)$$

В системе координат, ось z которой направлена вдоль оси симметрии $s-p$ -молекулы, в разложение (11) будут входить операторы O_n^m только с $m=0$ (аналогично случаю разложения гамильтониана кристаллического поля $\mathcal{H}_{кр}^l$ в суперпозиционной модели, аксиально-симметричного относительно оси "парамагнитный ион - лиганд", § 2.3). Кроме того, поскольку оператор $J(I)$ действует в пространстве функций $|lm\rangle$ с $l=1$, то можно отбросить все операторы O_n^m с $n > 2l = 2$ и с нечетными n . Таким образом, для $s-p$ -молекулы в разложении (11) остаются всего два члена:

$$J(I) = \Gamma_{00} O_0^0(I) + \Gamma_{20} O_2^0(I) \equiv \Gamma_0 - \Gamma_2 O_2^0(I), \quad (12)$$

где $O_0^0(I) = \text{const} = 1$, $O_2^0(I) = 3I_z^2 - (I+1)I = 3I_z^2 - 2$; $\Gamma_0 \equiv \Gamma_{00}$, $\Gamma_2 \equiv -\Gamma_{20}$. Сравнивая матрицу оператора O_2^0 с матрицей (10), получаем

выражения для коэффициентов Γ_0 и Γ_2 через обменные интегралы:

$$\Gamma_0 = \frac{1}{3} (J_\sigma + 2J_\pi), \quad \Gamma_2 = \frac{1}{3} (J_\sigma - J_\pi). \quad (13)$$

Окончательный вид обменного спин-гамильтониана для $s - p$ -молекулы:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{об} &= -[\Gamma_0 - \Gamma_2 O_2^0(I_a)] (1/2 + 2s_a \cdot s_b) = \\ &= -[\Gamma_0 - \Gamma_2 (3I_{az}^2 - 2)] (1/2 + 2s_a \cdot s_b). \end{aligned} \quad (14)$$

Для того чтобы установить влияние анизотропного обменного взаимодействия, описываемого гамильтонианом (14), на энергетический спектр $s - p$ -молекулы, нужно рассмотреть более полный гамильтониан, включающий в себя межатомное кулоновское взаимодействие (будем называть его кристаллическим полем*) и спин-орбитальное взаимодействие в p -атоме,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{кр} + \lambda I_a \cdot s_a + \mathcal{H}_{об}. \quad (15)$$

Рассмотрим некоторые важные частные случаи.

Слабое кристаллическое поле. Пусть $\lambda I_a \cdot s_a \gg \mathcal{H}_{кр}, \mathcal{H}_{об}$. Этот случай имеет непосредственное отношение к редкоземельным ионам, поскольку при указанных условиях обмен в $s - p$ -молекуле является простейшим аналогом обменного взаимодействия редкоземельного иона с другим ионом, находящимся в s -состоянии (например, с ионом Fe^{3+}).

Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет шестикратно вырожденное состояние p -электрона на два мультиплета ${}^2P_{1/2}$ ($j = 1/2$) и ${}^2P_{3/2}$ ($j = 3/2$). В результате образуются два "мультиплета" $s - p$ -молекулы ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ и ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ (рис. 4.2) с волновыми функциями

$$|j_a = 1/2, m_{j_a}; s_b = 1/2, m_{s_b}\rangle = |1/2, m_{j_a}\rangle |1/2, m_{s_b}\rangle,$$

$$|j_a = 3/2, m_{j_a}; s_b = 1/2, m_{s_b}\rangle = |3/2, m_{j_a}\rangle |1/2, m_{s_b}\rangle$$

соответственно, являющихся произведениями атомных волновых функций.

Чтобы получить эффективный обменный спин-гамильтониан для основного состояния $s - p$ -молекулы при наличии сильного спин-орбитального взаимодействия, нужно спроецировать гамильтониан (14) на подпространство волновых функций основного мультиплета ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие не изменяет волновых функций s -электрона, то фактически нужно найти проекции всех операторов с индексом a (p -электрон) в гамильтониане (14) на основной мультиплет ${}^2P_{1/2}$ p -атома (т.е. вместо операторов I_a, s_a ввести операторы $j_a = I_a + s_a$).

Хорошо известно, что на волновых функциях мультиплета выполняется соотношение эквивалентности

$$L + 2S \doteq g_J J \quad (16)$$

(g_J — фактор Ланде), т.е. совпадают матричные элементы операторов, стоящих в правой и левой частях этого соотношения (следствие теоремы

*) Аналогия между кристаллическим полем и межатомным кулоновским взаимодействием была бы более очевидной, если бы мы рассматривали систему двух ионов с s - и p -электронами (ср. с кристаллическим полем для пары "парамагнитный ион — лиганд").

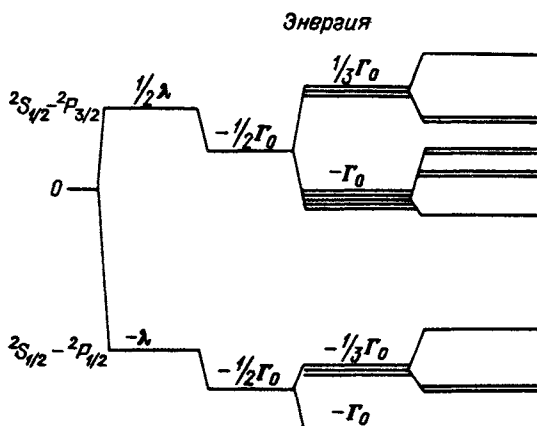


Рис. 4.2. Расщепление основного состояния $s-p$ -молекулы при наличии сильного спин-орбитального взаимодействия в p -атоме

Вигнера–Эккарта). Для мультиплета ${}^2P_{1/2}$ $g_J = 2/3$, поэтому в нашем случае получаем

$$e + 2s \doteq \frac{2}{3}j, \\ s \doteq -\frac{1}{3}j, \quad l \doteq \frac{4}{3}j, \quad (17)$$

где учтено, что $j = l + s$. Аналогичные соотношения эквивалентности выполняются в пределах мульти-

плета и для компонент неприводимых тензорных операторов более высокого ранга. Например,

$$O_2^0(l) \doteq A O_2^0(j), \quad (18)$$

причем для мультиплета ${}^2P_{1/2}$ формально можно положить $A = 0^*$, так как на волновых функциях $|j = 1/2, m_j\rangle$ от нуля отличны только матричные элементы операторов $O_n^m(j)$ с $n < 2j = 1$.

Таким образом, при проецировании обменного спин-гамильтониана (14) на основной мультиплет $s-p$ -молекулы орбитальный член $\frac{1}{2} \Gamma_2 O_2^0(l_a)$ выпадает, а для чисто спинового члена получаем

$$-2\Gamma_0 s_a \cdot s_b \doteq \frac{2}{3} \Gamma_0 j_a \cdot s_b, \quad (19)$$

где учтены соотношения (17). Что касается смешанного орбитально-спинового члена

$$2\Gamma_2 O_2^0(l_a) s_a \cdot s_b = 2\Gamma_2 \sum_i [O_2^0(l_a) s_{ai}] s_{bi}, \quad i = x, y, z, \quad (20)$$

то простая замена в нем операторов s_a, l_a на оператор j_a недопустима, поскольку комбинации $O_2^0(l_a) s_{ai}$ не являются неприводимыми тензорными операторами; они приводимы, поэтому, прежде чем использовать теорему Вигнера–Эккарта, их нужно разложить на неприводимые тензоры. В рассматриваемом случае проще, однако, непосредственно вычислить матричные элементы приводимого слагаемого $3l_{az}^2 s_{ai}$ в операторах $O_2^0(l_a) s_{ai} = (3l_{az}^2 - 2) s_{ai} = 3l_{az}^2 s_{ai} - 2s_{ai}$ на волновых функциях $|j_a = 1/2, m_{j_a}\rangle$ и сравнить их с матричными элементами компонент оператора j_a (выше уже отмечалось, что для мультиплета ${}^2P_{1/2}$ операторы $O_n^m(j)$ ранга выше первого можно не рассматривать).

Для расчета матричных элементов нужно разложить функции $|j = 1/2, m_j\rangle$ по функциям $|l = 1, m_l\rangle \equiv |m_l\rangle$ и $|s = 1/2, m_s\rangle$ с помощью коэффициентов

* На самом деле константа A в этом случае не определена. Для возбужденного мультиплета $A = 1/3$.

Клебша—Гордана:

$$|j = 1/2, \pm 1/2\rangle = \pm(2/3)^{1/2} |\pm 1\rangle \mp (1/3)^{1/2} |0\rangle |\pm 1/2\rangle. \quad (21)$$

Поскольку $\langle 0 | I_z^2 | 0 \rangle = \langle \pm 1 | I_z^2 | \pm 1 \rangle = 0$, то на функциях (21) от нуля могут быть отличны только диагональные матричные элементы операторов $3I_z^2 s_i$. Для этих матричных элементов получаем

$$\begin{aligned} \langle j = 1/2, \pm 1/2 | 3I_z^2 s_i | j = 1/2, \pm 1/2 \rangle &= \frac{2}{3} \langle \pm 1 | 3I_z^2 | \pm 1 \rangle \langle \mp 1/2 | s_i | \mp 1/2 \rangle = \\ &= 2 \langle \mp 1/2 | s_i | \mp 1/2 \rangle = \begin{cases} 0, & \text{если } i = x, y, \\ 2 \langle \mp 1/2 | s_z | \mp 1/2 \rangle, & \text{если } i = z, \end{cases} \end{aligned}$$

но, очевидно,

$$2 \langle \mp 1/2 | s_z | \mp 1/2 \rangle = \langle \pm 1/2 | -2s_z | \pm 1/2 \rangle = \langle j = 1/2, \pm 1/2 | -2j_z | j = 1/2, \pm 1/2 \rangle.$$

Таким образом, в пределах мультиплета ${}^2P_{1/2}$ выполняются следующие соотношения эквивалентности:

$$\begin{aligned} 3I_{az}^2 s_{ax} &\doteq 3I_{az}^2 s_{ay} \doteq 0, \quad 3I_{az}^2 s_{az} \doteq -2j_{az}, \\ \sum_i O_2^0(I_a) s_{ai} s_{bi} &= \sum_i (3I_{az}^2 s_{ai} s_{bi} - 2s_{ai} s_{bi}) \doteq \\ &\doteq 3I_{az}^2 s_{az} s_{bz} - 2s_a \cdot s_b \doteq -2j_{az} s_{bz} + \frac{2}{3} j_a \cdot s_b, \end{aligned} \quad (22)$$

где учтено также, что $s_a = -(1/3)j_a$.

После подстановки соотношений (22), (19) и (16) (последнее с $A = 0$) в гамильтониан (14) получаем эффективный обменный спин-гамильтониан для основного состояния $s - p$ -молекулы при наличии сильного спин-орбитального взаимодействия

$$\mathcal{H}_{об} = -\frac{1}{2} \Gamma_0 + \frac{2}{3} \Gamma_0 j_a \cdot s_b - \frac{4}{3} \Gamma_2 (3j_{az} s_{bz} - j_a \cdot s_b). \quad (23)$$

Второе слагаемое в этом выражении описывает изотропный, а третье — анизотропный (псевдодипольный) обмен. Хорошо видно, что анизотропия обмена связана с различием величин обменных интегралов в различных орбитальных состояниях $s - p$ -молекулы ($\Gamma_2 \sim J_\sigma - J_\pi$).

Схема обменного расщепления основного состояния ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ молекулы показана на рис. 4.2. Так же иллюстрируется обменное расщепление возбужденного состояния ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$. Эффективный обменный спин-гамильтониан для возбужденного состояния (мультиплета) имеет более сложный вид, и мы его здесь не приводим*). Отметим только, что в дополнение к псевдодипольному члену в анизотропной части спин-гамильтониана появляется октаполь-дипольный член [9] и, кроме того, остается чисто орбитальный член

$$\frac{1}{2} \Gamma_2 O_2^0(I_a) \doteq \frac{1}{6} \Gamma_2 O_2^0(j_a),$$

*) В данном случае, по-видимому, проще не вводить эффективный обменный спин-гамильтониан, а непосредственно рассчитывать спектр с помощью гамильтониана (14) и волновых функций $|j = 3/2, m_j\rangle$.

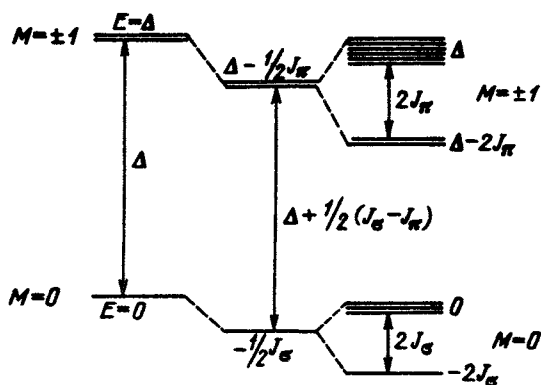


Рис. 4.3. Обменное расщепление основного и возбужденного состояний $s - p$ -молекулы

небрежь спин-орбитальным взаимодействием, то схема формирования энергетического спектра $s - p$ -молекулы будет выглядеть следующим образом (рис. 4.3). Кристаллическое поле расщепляет вырожденное основное состояние $s - p$ -молекулы на два уровня – орбитальный синглет $|M=0\rangle$ и орбитальный дублет $|M=\pm 1\rangle$, которые отделены друг от друга достаточно большим энергетическим интервалом Δ , а обменное взаимодействие вызывает небольшое дополнительное расщепление этих уровней. В соответствии с рис. 4.3 за основное состояние в кристаллическом поле мы будем принимать орбитальный синглет. Орбитальная анизотропия проявляется здесь в различии величин расщепления основного $|M=0\rangle$ и возбужденного $|M=\pm 1\rangle$ состояний, а также в незначительном ($\sim J_\sigma - J_\pi$) изменении величины Δ .

Более близкая к реальности ситуация возникает при учете спин-орбитального взаимодействия. В рассматриваемом приближении это взаимодействие примешивает к волновым функциями основного состояния $|M=0\rangle$ волновые функции возбужденного состояния $|M=\pm 1\rangle$; в результате в эффективном обменном спин-гамильтониане для основного состояния $s - p$ -молекулы появляются малые анизотропные члены. Заметим, что соотношения $\mathcal{H}_{кр} \gg \lambda I \cdot s \sim \mathcal{H}_{об}$ характерны для d -ионов в кристаллах, поэтому в данном случае мы фактически рассматриваем простейшую модель обменного взаимодействия с участием d -иона с синглетным (по орбите) основным состоянием.

Обменный спин-гамильтониан проще всего получить, исходя из общего выражения (3.1.3) для эквивалентного гамильтониана возмущения, оперирующего на волновых функциях некоторого вырожденного уровня в невозмущенном энергетическом спектре системы. Невозмущенным спектром будем считать спектр $s - p$ -молекулы в кристаллическом поле, вырожденным уровнем – двукратно вырожденное по спину основное состояние $s - p$ -молекулы в этом поле (орбитальный синглет), возмущением – обменное и спин-орбитальное взаимодействия. Таким образом, в (3.1.3) нужно положить

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{кр}, \quad \epsilon V = \mathcal{H}_{об} + \lambda I_a \cdot s_a,$$

а в качестве волновых функций $|m_i\rangle$ и $|n_i\rangle$ в проекционных операторах

который фактически описывает кристаллическое поле, действующее на p -электрон (обменная поправка к исходному кристаллическому полю).

Сильное кристаллическое поле. Рассмотрим теперь случай $\mathcal{H}_{кр} \gg \lambda I_a \cdot s_a$, $\mathcal{H}_{об}$. Если полностью пре-

(3.1.5) использовать волновые функции основного $|M=0\rangle$ и возбужденного $|M=\pm 1\rangle$ состояний $s-p$ -молекулы в кристаллическом поле

$$|m_i\rangle = |0\rangle |m_{sa}\rangle |m_{sb}\rangle, \quad |0\rangle \equiv |m_a=0\rangle; \quad (24a)$$

$$|n_i\rangle = |\pm 1\rangle |m_{sa}\rangle |m_{sb}\rangle, \quad |\pm 1\rangle \equiv |m_a=\pm 1\rangle. \quad (24b)$$

Заметим, что обсуждаемая здесь ситуация аналогична рассмотренному в §3.1 примеру вывода спин-гамильтониана (3.1.11) для орбитального синглета (с точностью до замены оператора \mathcal{H}_{06} на оператор \mathcal{H}_Z). В данном случае искомым обменным спин-гамильтонианом для основного состояния $s-p$ -молекулы, очевидно, также будет оператор $\tilde{\mathcal{H}}_{06} = \langle 0|\tilde{\mathcal{H}}|0\rangle$, действующий только на спиновые функции. Точно так же выполняется соотношение (3.1.8) для спиновых функций. Если ввести обозначение $|\alpha\rangle = |m_a=\alpha\rangle$ для орбитальных волновых функций возбужденного состояния $s-p$ -молекулы, проекционный оператор P принимает вид (3.1.9) (кроме того, $P_0 = |0\rangle\langle 0|$ и $P^2 = \Delta^{-2} \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|$).

Учитывая в эквивалентном гамильтониане (3.1.3) члены до 3-го порядка теории возмущений включительно, получаем

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{06} = \langle 0|\tilde{\mathcal{H}}|0\rangle = E_0 + \langle 0|\mathcal{H}_{06}|0\rangle - \Delta^{-1} \sum_{\alpha} |\langle 0|\lambda I_a s_a|\alpha\rangle|^2 + \\ + \Delta^{-2} \sum_{\alpha} \{ \langle 0|\lambda I_a s_a|\alpha\rangle \langle\alpha|\mathcal{H}_{06} + \lambda I_a s_a|\alpha\rangle \langle\alpha|\lambda I_a s_a|0\rangle - \\ - \frac{1}{2} [\langle 0|\mathcal{H}_{06}|0\rangle | \langle 0|\lambda I_a s_a|\alpha\rangle |^2 + \\ + | \langle 0|\lambda I_a s_a|\alpha\rangle |^2 \langle 0|\mathcal{H}_{06}|0\rangle] \}, \end{aligned} \quad (25)$$

где уже принято во внимание, что на орбитальных волновых функциях от нуля отличны только диагональные матричные элементы оператора \mathcal{H}_{06} (см. матрицу (10)) и $\langle 0|\lambda I_a s_a|0\rangle = 0$.

Вычисляя все матричные элементы, входящие в выражение (25), приходим к спин-гамильтониану для основного состояния $s-p$ -молекулы:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{06} = -2J_{\sigma}(1-q^2/2)s_a \cdot s_b + q^2 J_{\pi} s_{az} s_{bz} = \\ = -2J_{\sigma}(1-q^2/2)s_a \cdot s_b + q^2 J_{\sigma} s_{az} s_{bz} - q^2 (J_{\sigma} - J_{\pi}) s_{az} s_{bz}, \quad q = \lambda/\Delta, \end{aligned} \quad (26)$$

где опущены члены, не зависящие от спиновых операторов.

Мы видим, что даже в случае изотропного обмена (при $J_{\sigma} = J_{\pi}$) спин-гамильтониан (26) остается анизотропным. Поэтому можно выделить два анизотропных вклада в обменный спин-гамильтониан $s-p$ -молекулы: а) за счет орбитальной анизотропии обмена ($\sim J_{\sigma} - J_{\pi}$) и б) за счет собственной анизотропии p -атома в кристаллическом поле. О втором вкладе иногда говорят как об анизотропии g -тензора. Такая терминология скорее отражает одинаковый источник анизотропии собственно g -тензора и анизотропии спин-гамильтониана при $J_{\sigma} = J_{\pi}$, чем непосредственную связь этих величин. Действительно, анизотропные поправки к спин-гамильтониану возникают в 3-м порядке теории возмущений и пропорцио-

нальны $(\lambda/\Delta)^2$, тогда как анизотропия g -тензора проявляется уже во 2-м порядке теории возмущений ($\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} \sim \lambda/\Delta$; см. спин-гамильтониан (3.1.11)).

Спин-гамильтониан (26) нетрудно обобщить на случай обменного взаимодействия ионов, находящихся в кристалле, с синглетным основным состоянием в кристаллическом поле (обычно это ионы d -типа). Такой же расчет, что и выше, приводит к следующему спин-гамильтониану:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{об}} = -2J s_a \cdot s_b + D_{\alpha\beta} s_{a\alpha} s_{b\beta}. \quad (27)$$

Здесь J – параметр изотропного обмена, s_a и s_b – операторы полного спина ионов; величина компонент тензора $D_{\alpha\beta}$ порядка $(\lambda/\Delta E)^2 J$, где ΔE – характерная энергия, отделяющая основное состояние от возбужденных уровней.

Вид тензора $D_{\alpha\beta}$ определяется конкретной симметрией кристалла. В частности, этот тензор может быть несимметричным (т.е. содержать антисимметричные компоненты, соответствующие обмену Дзялошинского – Мориа [25–27]). В гамильтониане (26) для s – p -молекулы антисимметричные члены отсутствуют, так как они запрещены симметрией*).

Вид обменного спин-гамильтониана резко изменяется при переходе к d -ионам, у которых основное состояние является орбитально вырожденным. С такой ситуацией мы встречаемся в соединениях, включающих в себя ионы Co^{2+} , Fe^{2+} (и некоторые другие) в позициях с кубической симметрией.

§ 5. Анизотропные обменные R – Fe- и R – R-взаимодействия

Обменный гамильтониан (4.4.4) для s – p -молекулы очевидным образом обобщается на случай, когда электроны на обоих взаимодействующих атомах (ионах) находятся в вырожденных орбитальных состояниях (как, например, в p – p -молекуле [24]). При этом обменные интегралы зависят как от проекции m_a орбитального момента l_a электрона атома a , так и от проекции m_b орбитального момента l_b электрона атома b . Поэтому в общем случае обменного взаимодействия электронов в вырожденных орбитальных состояниях гамильтониан взаимодействия записывается в виде

$$\mathcal{H}_{\text{об}}(a, b) = J(l_a, l_b) s_a \cdot s_b, \quad (1)$$

где орбитальный оператор $J(l_a, l_b)$ определяется своими матричными элементами

$$J(m_a, m_b; m'_a, m'_b)$$

(обменными интегралами) в базисе из волновых функций

$$|l_a m_a, l_b m_b\rangle.$$

По аналогии с (4.4.11) орбитальный оператор $J(l_a, l_b)$ можно разложить по неприводимым тензорным операторам, и тогда гамильтониан (1)

* Заметим, что эти члены в общем случае возникают во втором порядке теории возмущений.

принимает вид

$$\mathcal{H}_{об}(a, b) = \sum_{kq} \sum_{k'q'} a_{kk'}^{qq'} Y_k^q(l_a) Y_{k'}^{q'}(l_b) s_a \cdot s_b, \quad (2)$$

где $a_{kk'}^{qq'}$ — обменные параметры, $Y_k^q(l)$ — сферические гармоники^{*)}; $k, k' \leq 2l_a, 2l_b, k + k'$ — четное число [28].

Заметим, что форма записи (2) обменного гамильтониана справедлива не только для случая прямого обмена, но и для сверхобменного взаимодействия. Это можно показать, используя гамильтониан Андерсона (4.3.1), обобщенный на случай орбитально вырожденных состояний, и переходя в нем от операторов рождения и уничтожения электронов в определенных орбитальных состояниях к двойным тензорным операторам [29–31]. В § 4.3 уже отмечалось, что в подходе Андерсона прямой обмен формально ничем не отличается от сверхобмена, так как описывается одним и тем же гамильтонианом в представлении вторичного квантования. Поэтому интуитивно понятна одинаковая форма записи обменных гамильтонианов для прямого обмена и сверхобмена в представлении орбитальных и спиновых операторов.

Чтобы перейти от двухэлектронного гамильтониана (2) к гамильтониану обмена для многоэлектронных ионов, нужно просуммировать (2) по всем взаимодействующим электронам, принадлежащим первому и второму ионам:

$$\mathcal{H}_{об} = \sum_{ij} H_{ij} = \sum_{ij} J(l_i, l_j) s_i \cdot s_j \quad (3)$$

(индекс i относится к электронам на ионе a , индекс j — к электронам на ионе b).

Для нижних мультиплетов редкоземельных ионов и d -ионов хорошо работает приближение LS -связи (см. § 1.2), т.е. для них L и S являются хорошими квантовыми числами. Поэтому удобно записать гамильтониан (3) в LS -представлении. Используя теорему Вигнера — Эккарта, получаем

$$\sum_i Y_k^q(l_i) s_i = B_{LSk} Y_k^q(L) S, \quad (4)$$

и аналогично для операторов, относящихся ко второму иону. Таким образом, обменный гамильтониан взаимодействия двух многоэлектронных ионов можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{об} = \sum_{kq} \sum_{k'q'} a_{kk'}^{qq'} B_{L_1 S_1 k} B_{L_2 S_2 k'} Y_k^q(L_1) Y_{k'}^{q'}(L_2) S_1 \cdot S_2. \quad (5)$$

Параметры B_{LSk} в (4) и (5), связывающие матричные элементы операторов $\sum_i Y_k^q(l_i) s_i$ и $Y_k^q(L) S$ в пространстве волновых функций $|LSM_L M_S\rangle$, аналогичны коэффициентам Стевенса α_n в теории кристаллического поля. Их значения можно найти, вычисляя какой-либо матричный элемент (самый простой) операторного равенства (4). Например, для случая основ-

^{*)} В отличие от (4.4.11), здесь используется разложение по сферическим гармоникам, поскольку в данном параграфе мы не будем производить какие-либо конкретные расчеты матричных элементов (для этого удобны операторы Стевенса).

Таблица 4.1

Параметры B_{LSk} для редкоземельных ионов

R^{3+}	Терм	B_{LS0}	B_{LS2}	B_{LS4}	B_{LS6}
Ce, Yb	2F	1	1	1	1
Pr, Tm	3H	1	1/6	-1/21	-1/84
Nd, Er	4I	1	1/33	-1/99	5/1386
Pm, Ho	5I	1	-1/44	1/132	1/210
Sm, Dy	6H	1	-1/15	2/105	1/210
Eu, Tb	7F	1	-1/6	-1/6	-1/6
Gd	8S	1	0	0	0

ного термина иона (подчиняющегося правилу Хунда) получаем:

$$B_{LSk} = \frac{\sum_{i=1}^n \langle I+1-i | Y_k^0(I_i) | I+1-i \rangle \langle 1/2 | s_{iz} | 1/2 \rangle}{\langle L | Y_k^0(L) | L \rangle \langle S | S_z | S \rangle} \quad (6)$$

Значения коэффициентов B_{LSk} для основных термов редкоземельных ионов приведены в табл. 4.1.

Обменный гамильтониан (5) описывает взаимодействие ионов с $L_1 \neq 0$, $L_2 \neq 0$, в частности, R – R-взаимодействие. Если один из ионов находится в S-состоянии ($L = 0$), как, например, ион Fe^{3+} , то выражение (5) упрощается; в нем остается зависимость только от одного орбитального момента.

Таким образом, для R – Fe-обменного взаимодействия получаем следующий гамильтониан:

$$\mathcal{H}_{R-Fe} = \sum_{kq} a_k^q B_{LSk} Y_k^q(L) S \cdot S_{Fe}, \quad (7)$$

где S, L – операторы спинового и орбитального моментов редкоземельного иона, S_{Fe} – оператор спина иона железа.

ГЛАВА 5

МАГНИТОУПРУГИЕ, УПРУГИЕ И КВАДРУПОЛЬ-КВАДРУПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Для понимания магнитных свойств кристаллов, особенно редкоземельных соединений, необходимо принимать во внимание магнитоупругие взаимодействия и обменные взаимодействия более высоких порядков — такие, как квадруполь-квадрупольные.

В этой главе приведены феноменологические выражения для упругой энергии кристаллов различных симметрий, для магнитоупругих гамильтонианов и гамильтонианов квадруполь-квадрупольного обменного взаимодействия.

§ 1. Упругая энергия кристаллов

В данной главе мы будем рассматривать однородные малые деформации кристаллов и взаимодействие магнитных ионов с ними.

Малую однородную деформацию решетки кристалла можно описать тензором дисторсии

$$W_{ik} = \partial u_i / \partial x_k,$$

где u — вектор деформации. Симметричная часть тензора W_{ik} представляет собой тензор деформации

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} (W_{ik} + W_{ki}).$$

Сумма диагональных компонент тензора ϵ_{ik} описывает изменение объема кристалла

$$\delta V / V = \sum \epsilon_{ii}.$$

Изменение линейных размеров кристалла в направлении, задаваемом направляющими косинусами γ_i ($i = 1, 2, 3$), равно

$$\delta l / l = \sum \epsilon_{ik} \gamma_i \gamma_k.$$

Антисимметричная часть тензора дисторсии

$$\omega_{ik} = \frac{1}{2} (W_{ik} - W_{ki})$$

описывает локальное вращение кристалла.

Деформация кристалла приводит к увеличению его упругой энергии, которую можно представить в виде

$$E_y = \frac{1}{2} \sum \lambda_{iklm} \epsilon_{ik} \epsilon_{lm},$$

где λ_{iklm} — компоненты тензора упругости.

В общем случае тензор λ_{iklm} имеет 21 независимую компоненту. Однако для кристаллов, обладающих высокой симметрией, число независимых упругих постоянных гораздо меньше. Так, для кубических кристаллов E_y имеет вид [1]

$$E_y = \frac{1}{2} c_{11}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + c_{12}(\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + \epsilon_{xx}\epsilon_{zz} + \epsilon_{yy}\epsilon_{zz}) + 2c_{44}(\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{yz}^2).$$

Для гексагональных кристаллов

$$E_y = \frac{1}{2} c_{11}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2) + \frac{1}{2} c_{33}\epsilon_{zz}^2 + c_{12}\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + c_{13}(\epsilon_{xx}\epsilon_{zz} + \epsilon_{yy}\epsilon_{zz}) + 2c_{44}(\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{xz}^2) + (c_{11} - c_{12})\epsilon_{yx}^2.$$

Упругое состояние намагниченного кристалла зависит от его магнитной структуры. Связь магнитного и упругого состояний кристалла осуществляется благодаря магнитоупругим взаимодействиям, возникающим в результате взаимодействия магнитных ионов с деформацией решетки. Их принято разделять на два типа — одночастичное и двухчастичное.

§ 2. Одночастичное магнитоупругое взаимодействие

Одночастичное магнитоупругое взаимодействие возникает из-за взаимодействия магнитных ионов с деформационным искажением кристаллического поля, описываемого деформационным гамильтонианом.

Представим вывод деформационного гамильтониана для простейшего случая ионного кристалла. Электростатическое взаимодействие электрона в точке r с лигандом, обладающим зарядом Q_k и находящимся в положении R^k , описывается гамильтонианом

$$V_k = |R^k - r|^{-1} Q_k e. \quad (1)$$

Вследствие деформации изменяются позиции лигандов

$$R_{\alpha}^{kl} = R_{\alpha}^k + \epsilon_{\alpha\beta} R_{\beta}^k.$$

Подставим в (1) вместо R^k величины R^{kl} , выделим линейные по $\epsilon_{\alpha\beta}$ члены, просуммируем полученное выражение по всем лигандам и найдем гамильтониан взаимодействия электрона с деформационным искажением кристаллического поля

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum \epsilon_{\alpha\beta} (R_{\alpha}^k \partial V_k / \partial R_{\beta}^k + R_{\beta}^k \partial V_k / \partial R_{\alpha}^k).$$

Деформационный гамильтониан, действующий на магнитные ионы, в общем случае можно представить в виде комбинации инвариантов, составленных из произведений неприводимых тензорных операторов (сферических гармоник) на компоненты тензора деформации,

$$\mathcal{H}_D = \sum_i \sum_{klmn} c_{mn}^{kl} \epsilon_{kl} Y_n^m(r_i) r_i^n. \quad (3)$$

Здесь \sum_i означает суммирование по всем электронам незаполненной оболочки магнитного иона. Коэффициенты c_{mn}^{kl} определяются характеристиками электрон-фононного взаимодействия.

Микроскопический расчет коэффициентов c_{mn}^{kl} в гамильтониане (3) наталкивается на значительные трудности, особенно в кристаллах со сложной кристаллографической структурой. Расчет, проведенный в работе [2], показал существенную роль внутренних деформаций (смещений и поляризации подрешеток) в формировании величин c_{mn}^{kl} . Деформационная энергия шпинели $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ приведена в работе [3].

Деформационный гамильтониан (3) представляет собой сложный многочастичный оператор, который трудно непосредственно использовать для расчетов. Однако он упрощается, если его спроецировать на актуальное пространство функций, определяющее магнитные (и магнитоупругие) свойства кристаллов по той же схеме, которая описана выше (гл. 2) при рассмотрении гамильтониана кристаллического поля.

Так как актуальные пространства функций для редкоземельных ионов (f -ионов) и ионов группы железа (d -ионов) различны, то рассмотрим возникновение магнитоупругой связи для каждого из этих случаев по отдельности.

f-ионы. Для большинства редкоземельных ионов обычно достаточно ограничиться учетом пространства функций основного мультиплета. Проецируя (3) на это пространство функций и используя теорему Вигнера—Эккарта, получим

$$\mathcal{H}_d = \sum \epsilon_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}, \quad N_{\alpha\beta} = \sum_{m,n} c_{mn}^{\alpha\beta} O_n^m(J) a_n \langle r^n \rangle, \quad (4)$$

где a_n — коэффициенты Стевенса.

Так как состояния редкоземельного иона не являются орбитально замороженными, то при наличии магнитного порядка или внешнего поля магнитоупругая связь возникает при усреднении гамильтониана \mathcal{H}_d непосредственно по состояниям основного мультиплета редкоземельного иона, расщепленного кристаллическим, внешним магнитным и обменным полями.

Поэтому в данном случае гамильтониан (4)

$$\mathcal{H}_{M_y}^o = \mathcal{H}_d = \sum \epsilon_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}, \quad N_{\alpha\beta} = \sum_{nm} c_{nm}^{\alpha\beta} Y_n^m(J) a_n \langle r^n \rangle$$

будем называть магнитоупругим гамильтонианом.

d-ионы. В d -ионах спин-орбитальное взаимодействие ($\lambda \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$) много меньше величины расщепления уровней этих ионов в кристаллическом поле ($W \approx 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$). В этом случае гамильтониан (3) следует спроецировать на пространство функций с заданным L .

Часто основным состоянием d -ионов в кристаллах, определяющим их магнитные свойства, является орбитальный синглет. Такие ионы обладают лишь спиновым магнитным моментом. Рассмотрим появление магнитоупругой связи на примере этих ионов. Так как деформационный гамильтониан (3) на спиновые переменные не действует, то усреднение этого гамильтониана по собственным функциям орбитального синглета, расщепленного внешним полем или обменным взаимодействием, не приводит к появлению магнитоупругой связи, а сводится лишь к независимой от магнитного состояния кристалла перенормировке кристаллического поля.

Магнитоупругая связь возникает при учете уровней иона, лежащих выше орбитального синглета, в третьем и более высоких порядках теории возму-

щений по оператору

$$V = \lambda LS + \mathcal{H}_d.$$

Линейные по компонентам тензора деформации поправки третьего порядка теории возмущений можно представить в виде спин-гамильтониана [4]

$$\mathcal{H}_{\text{мy}}^o = \sum \epsilon_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta}^{\mu\nu} S_\mu S_\nu, \quad (5)$$

где

$$b_{\alpha\beta}^{\mu\nu} = \lambda^2 \sum_{mn} (W_n W_m)^{-1} \{ \langle 0 | N_{\alpha\beta} | n \rangle \langle n | L_\mu | m \rangle \langle m | L_\nu | 0 \rangle + \\ + \langle 0 | L_\mu | n \rangle \langle n | N_{\alpha\beta} | m \rangle \langle m | L_\nu | 0 \rangle + \langle 0 | L_\mu | n \rangle \langle n | L_\nu | m \rangle \langle m | N_{\alpha\beta} | 0 \rangle \} \quad (6)$$

представляют собой эффективные магнитоупругие коэффициенты. Отметим их зависимость типа $b \approx (\lambda/W)^2$ от соотношения между величинами спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля.

Спин-гамильтониан (5) представляет собой магнитоупругий гамильтониан, записанный с точностью до членов второго порядка по спиновым операторам. В общем случае одноионный магнитоупругий гамильтониан для d -ионов можно представить в виде, аналогичном выражению (3), в котором $Y_n^m(r)$ следует заменить на $Y_n^m(S)$, а магнитоупругие коэффициенты должны рассчитываться из электронной структуры ионов.

Магнитоупругие взаимодействия и симметрия кристалла. При записи одночастичного магнитоупругого гамильтониана удобно использовать соображения симметрии.

Представим магнитоупругий гамильтониан в виде линейной комбинации прямых произведений базисных функций, преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии кристалла, одни из которых составлены из компонент тензора деформации, а другие — из $Y_n^m(J(S))$ [5],

$$\mathcal{H}_{\text{мy}}^o = \sum B_{jq}^{\mu n} \epsilon_i^{\mu j} K_{i\mu}^{nq}, \quad (7)$$

где $\epsilon_i^{\mu j}$ — базисные функции, являющиеся линейными комбинациями компонент тензора деформации, которые преобразуются по неприводимому представлению Γ_μ ; индексы j, q нумеруют различные базисные функции, преобразующиеся по одному и тому же неприводимому представлению^{*}). Индекс i указывает на размерность представления Γ_μ и в случае неодномерных представлений принимает значения от 1 до k , где k — размерность данного неприводимого представления; $K_{i\mu}^{nq}$ — базисные функции, преобразующиеся по Γ_μ — неприводимому представлению, составленные из неприводимых тензорных операторов $O_n^m(J)(Y_n^m(J))$ степени n ; $B_{jq}^{\mu n}$ — магнитоупругие коэффициенты. Если представление Γ_μ в разложении $\epsilon_{\alpha\beta}$ (Y_n^m)

^{*}) Так, например, для кристаллов с гексагональной симметрией имеются две базисные функции, принадлежащие полностью симметричному одномерному неприводимому представлению Γ_α , $\epsilon^{\alpha_1} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ и $\epsilon^{\alpha_2} = \epsilon_{zz} - 1/3 \epsilon^{\alpha_1}$; аналогичная ситуация возникает и в случае тригональной симметрии (группы $32, 3m, 3\bar{m}$), где функции ϵ_{yz} , ϵ_{xz} и $1/2(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$, ϵ_{yx} принадлежат одному и тому же двумерному неприводимому представлению.

Таблица 5.1

Базисные функции $K_{i\mu}^n$ и ϵ_i^μ для симметрии куба

Неприводимые представления	$K_{i\mu}^n$	ϵ_i^μ
Γ_α	$K_{\alpha}^4 = \frac{1}{2} 0(O_4^0 + 5O_4^4)$	$\epsilon^\alpha = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$
	$K_{1\gamma}^2 = (1/\sqrt{12}) O_2^0, K_{1\gamma}^4 = (1/56\sqrt{3})(O_4^0 - 7O_4^4)$	$\epsilon_1^\gamma = (\sqrt{3}/2)(\epsilon_{zz} - \frac{1}{3}\epsilon^\alpha)$
Γ_γ	$K_{2\gamma}^2 = \frac{1}{2} O_2^2, K_{2\gamma}^4 = -\frac{1}{14} O_4^2$	$\epsilon_2^\gamma = \frac{1}{2}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$
	$K_{1\epsilon}^2 = \Omega_2^1, K_{1\epsilon}^4 = \frac{1}{2} 8(7\Omega_4^3 - \Omega_4^1)$	$\epsilon_1^\epsilon = \epsilon_{yz}$
Γ_ϵ	$K_{2\epsilon}^2 = O_2^1, K_{2\epsilon}^4 = -\frac{1}{2} 8(7O_4^3 + O_4^1)$	$\epsilon_2^\epsilon = \epsilon_{xz}$
	$K_{3\epsilon}^2 = \frac{1}{2} \Omega_2^2, K_{3\epsilon}^4 = \frac{1}{14} \Omega_4^2$	$\epsilon_3^\epsilon = \epsilon_{xy}$

по неприводимым представлениям группы симметрии встречается только один раз, то в выражениях $\epsilon_i^{\mu j}$ ($K_{i\mu}^{nq}$) будем опускать индекс $j(q)$, если же представление Γ_μ — одномерное, то будем опускать индекс i .

Так как компоненты тензора деформации инвариантны относительно операции обращения времени, то базисные функции $K_{i\mu}^{nq}$ будут содержать неприводимые тензорные операторы только четных степеней.

Рассмотрим несколько примеров, соответствующих различным симметриям кристаллов.

Одноподрешеточный ферромагнетик с кубической симметрией (группы $432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$). Компоненты $\epsilon_{\alpha\beta}$ принадлежат к следующим неприводимым представлениям: $\Gamma_1(\alpha)$ — полностью симметричное представление, $\Gamma_3(\gamma)$ — двумерное представление, $\Gamma_5(\epsilon)$ — трехмерное представление группы симметрии куба [6].

Базисные функции $K_{i\mu}^n$ и ϵ_i^μ для $n \geq 4$ приведены в табл. 5.1. С точностью до членов второго порядка по J одночастичный магнитоупругий гамильтониан кубических кристаллов имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{му}}^0 = \frac{1}{4} B^\gamma [(\epsilon_{zz} - \frac{1}{3}\epsilon^\alpha)(3J_z^2 - J^2) + (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})(J_x^2 - J_y^2)] + \\ + \frac{1}{2} B^\epsilon [\epsilon_{xy}(J_x J_y + J_y J_x) + \epsilon_{xz}(J_x J_z + J_z J_x) + \epsilon_{yz}(J_y J_z + J_z J_y)].$$

Отметим, что упругую энергию для кубических кристаллов можно представить в виде

$$E_y = \frac{1}{2} \sum c^\mu (\epsilon_i^\mu)^2, \quad (8)$$

где

$$c^\alpha = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}), \quad c^\gamma = 2(c_{11} - c_{12}), \quad c^\epsilon = 4c_{44}.$$

Орторомбическая симметрия ($D_2(222), m\bar{2}, m\bar{2}m$). В случае орторомбической симметрии компоненты тензора деформации раскладываются по четырем одномерным неприводимым представлениям $\Gamma_i, i = 1, \dots, 4$,

Таблица 5.2

Базисные функции $\epsilon^{\mu j}$ и K_{μ}^{nm} для D_2 -симметрии

Неприводимые представления	H_{μ}	$\epsilon^{\mu j}$	K_{μ}^{nm}
Γ_1		$\epsilon^{11} = \epsilon_{xx}, \epsilon^{12} = \epsilon_{yy}, \epsilon^{13} = \epsilon_{zz}$	$K_1^{nm} = O_{2n}^{2m}, n = 1, 2, 3, m = 0, \dots, n$
Γ_2	H_z	$\epsilon^2 = \epsilon_{xy}$	$K_2^{nm} = \Omega_{2n}^{2m}, m = 1, \dots, n$
Γ_3	H_y	$\epsilon^3 = \epsilon_{xz}$	$K_3^{nm} = O_{2n}^{2m-1}, m = 1, \dots, n$
Γ_4	H_x	$\epsilon^4 = \epsilon_{yz}$	$K_4^{nm} = \Omega_{2n}^{2m-1}, m = 1, \dots, n$

удовлетворяющим закону умножения:

$$\begin{aligned} \Gamma_i \times \Gamma_k &= \Gamma_k \times \Gamma_i, & \Gamma_i \times \Gamma_i &= \Gamma_1, & \Gamma_2 \times \Gamma_3 &= \Gamma_4, \\ \Gamma_2 \times \Gamma_4 &= \Gamma_3, & \Gamma_3 \times \Gamma_4 &= \Gamma_2. \end{aligned} \quad (9)$$

Одночастичный магнитоупругий гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{му}}^0 = \sum B_{jm}^{\mu n} \epsilon^{\mu j} K_{\mu}^{nm}(J). \quad (10)$$

Величины $\epsilon^{\mu j}$, K_{μ}^{nm} приведены в табл. 5.2. С точностью до членов второго порядка по J

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{му}}^0 &= B_{10}^1 \epsilon_{xx} (3J_z^2 - J^2) + B_{11}^1 \epsilon_{xx} (J_x^2 - J_y^2) + B_{20}^1 \epsilon_{yy} (3J_z^2 - J^2) + \\ &+ B_{21}^1 \epsilon_{yy} (J_x^2 - J_y^2) + B_{30}^1 \epsilon_{zz} (3J_z^2 - J^2) + B_{31}^1 \epsilon_{zz} (J_x^2 - J_y^2) + B^2 \epsilon_{xy} (J_x J_y + \\ &+ J_y J_x) + \frac{1}{2} B^3 \epsilon_{xz} (J_x J_z + J_z J_x) + B^4 \epsilon_{yz} (J_y J_z + J_z J_y). \end{aligned}$$

Гексагональная симметрия (точечные группы 622 , $6/m$, $6/mmm$). Данные группы симметрии обладают одномерными и двумерными неприводимыми представлениями. Базисные функции в этом случае равны

$$\begin{aligned} \epsilon^{\alpha_1} &= \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}, & \epsilon^{\alpha_2} &= (\sqrt{3}/2)(\epsilon_{zz} - \frac{1}{3} \epsilon^{\alpha_1}), \\ \epsilon_1^{\gamma} &= \frac{1}{2} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}), & \epsilon_2^{\gamma} &= \epsilon_{xy}, & \epsilon_1^{\epsilon} &= \epsilon_{yz}, & \epsilon_2^{\epsilon} &= \epsilon_{xz}. \end{aligned}$$

Базисные функции $K_{i\mu}^2$ определяются выражениями

$$\begin{aligned} K_{\alpha}^2 &= (\sqrt{3}/2)(J_z^2 - \frac{1}{3} J^2), & K_{1\gamma}^2 &= \frac{1}{2} (J_x^2 - J_y^2), \\ K_{2\gamma}^2 &= \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x), & K_{1\epsilon}^2 &= \frac{1}{2} (J_y J_z + J_z J_y), \\ K_{2\epsilon}^2 &= \frac{1}{2} (J_x J_z + J_z J_x). \end{aligned}$$

Одночастичный магнитоупругий гамильтониан (с точностью до членов второго порядка по J) определяется формулой

$$\mathcal{H}_{\text{M}\gamma}^{\alpha} = (\sqrt{3}/2)(J_z^2 - 1/3 J^2)(B_{12}^{\alpha} \epsilon^{\alpha 1} + B_{22}^{\alpha} \epsilon^{\alpha 2}) + 1/2 B^{\gamma} [\epsilon_1^{\gamma} (J_x^2 - J_y^2) + \epsilon_2^{\gamma} (J_x J_y + J_y J_x)] + 1/2 B^{\epsilon} [\epsilon_1^{\epsilon} (J_y J_z + J_z J_y) + \epsilon_2^{\epsilon} (J_x J_z + J_z J_x)].$$

§ 3. Двухчастичное магнитоупругое взаимодействие

Это взаимодействие обусловлено зависимостью от деформации обменных и дипольных взаимодействий, а также возникает в некоторых случаях [4] в результате совместного действия обменного и спин-орбитального взаимодействий. Двухчастичное магнитоупругое взаимодействие может оказаться важным источником магнитоупругой связи, когда магнитные ионы в кристаллах обладают не полностью замороженным орбитальным моментом, либо спином $S = 1/2$. В последнем случае одноионная магнитоупругая связь исчезает. Обычно основной вклад в двухчастичное магнитоупругое взаимодействие дает зависимость обменных интегралов от деформации.

Двухчастичный магнитоупругий гамильтониан конструируется аналогично одноионному с тем отличием, что базисные функции $K_{i\mu}^{n'j}$, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы симметрии кристалла, состояются из спиновых операторов, относящихся к разным узлам f и g . Так, например, выражение $S_x S_y + S_y S_x$ заменяется на $S_{fx} S_{gy} + S_{gx} S_{fy}$. Кроме того, возникают антисимметричные функции, такие как $S_{fx} S_{gy} - S_{gx} S_{fy}$. Их можно связать с деформацией, однако при усреднении с невозмущенной матрицей плотности, которая симметрична относительно перестановки узлов, эти члены исчезают.

Таким образом, двухчастичный магнитоупругий гамильтониан можно представить как

$$\mathcal{H}_{\text{M}\gamma}^i = - \sum D_{i\mu}^{\mu n} (f, g) \epsilon_i^{\mu j} K_{i\mu}^{nq} (f, g),$$

где $D_{i\mu}^{\mu n} (f, g)$ — двухчастичные феноменологические магнитоупругие константы.

Для кубических кристаллов квадратичный по J двухчастичный магнитоупругий гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{M}\gamma}^i = D^{\alpha} \epsilon^{\alpha} S_f S_g + 1/4 D^{\gamma} (\epsilon_{zz} - 1/3 \epsilon^{\alpha}) (3 S_f^z S_g^z - S_f S_g) + 1/4 D^{\gamma} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) (S_f^x S_g^x - S_f^y S_g^y) + 1/2 D^{\epsilon} [\epsilon_{xz} (S_f^x S_g^z + S_f^z S_g^x) + \epsilon_{yz} (S_f^y S_g^z + S_f^z S_g^y) + \epsilon_{xy} (S_f^x S_g^y + S_f^y S_g^x)].$$

Двухчастичные операторные функции $K_{i\mu}^{nq} (f, g)$ до четвертой степени включительно приведены в [7].

Для кристаллов с гексагональной симметрией двухчастичный магнитоупругий гамильтониан с точностью до членов второго порядка по оператору

рам $S(J)$ будет равен [8]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{мy}}^I = & -S_f S_g (D_{11}^\alpha \epsilon^{\alpha 1} + D_{21}^\alpha \epsilon^{\alpha 2}) - (\sqrt{3}/2)(S_{fz} S_{gz} - 1/3 S_f S_g)(D_{12}^\alpha \epsilon^{\alpha 1} + \\ & + D_{22}^\alpha \epsilon^{\alpha 2}) - 1/2 D^\gamma [\epsilon_1^\gamma (S_{fx} S_{gx} - S_{fy} S_{gy}) + \epsilon_2^\gamma (S_{fx} S_{gy} + S_{fy} S_{gx})] - \\ & - 1/2 D^\epsilon [\epsilon_1^\epsilon (S_{fy} S_{gz} + S_{fz} S_{gy}) + \epsilon_2^\epsilon (S_{fx} S_{gz} + S_{fz} S_{gx})]. \end{aligned}$$

Выше было указано, что двухчастичное магнитоупругое взаимодействие связано с изменением при деформации таких взаимодействий, как дипольное, псевдодипольное, обменное. Как правило, среди этих взаимодействий наибольшую величину имеет изотропное обменное взаимодействие.

В случае изотропного обмена магнитоупругий гамильтониан, связанный с зависимостью обменных интегралов от деформации, имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{мy}}^{\text{об}} = -\sum d_j (f, g) \epsilon^{1j} S_f S_g. \quad (1)$$

Особенностью выражения (1) является то, что в него входят только такие комбинации компонент тензора деформации, которые преобразуются по единичному неприводимому представлению группы симметрии окружения магнитных ионов.

Для орторомбических кристаллов

$$\mathcal{H}_{\text{мy}}^{\text{об}} = -(d_1 \epsilon_{xx} + d_2 \epsilon_{yy} + d_3 \epsilon_{zz}) S_f S_g. \quad (2)$$

В случае кубической симметрии окружения магнитных ионов

$$\mathcal{H}_{\text{мy}}^{\text{об}} = -d (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) S_f S_g. \quad (3)$$

§ 4. Вращательная инвариантность и магнитоупругие взаимодействия

Теория магнитоупругих взаимодействий, основанная на линейной связи компонент тензора деформации с операторными эквивалентами магнитного иона, позволила успешно объяснить наблюдаемую магнитострикцию различных соединений. Однако такая теория игнорирует требование вращательной инвариантности [9–12]. Она не является достаточно полной, так как рассматривает взаимодействие магнитных ионов с деформацией лишь в линейном по ϵ приближении и не учитывает их взаимодействия с вращением решетки. Однако учет квадратичных по деформации магнитоупругих взаимодействий и взаимодействия магнитных ионов с вращением решетки необходим при анализе некоторых эффектов, связанных с распространением звука в магнитных кристаллах [12–15].

Рассмотрим взаимодействие магнитных ионов с вращением решетки. При фиксированной ориентации анизотропного облака электронов магнитного иона поворот решетки изменяет расположение ее атомов относительно распределения электронной плотности иона. Это приводит к изменению уровней энергии иона, что особенно существенно для сильноанизотропных магнитных ионов.

Выражение для гамильтониана, описывающего взаимодействие магнитного иона с вращением решетки (электрон-вращательное взаимодействие), наиболее просто получить, принимая во внимание закон сохранения полного углового момента количества движения системы, включающего в себя моменты количества движения решетки и магнитных ионов.

Полный угловой момент системы (ион плюс решетка) сохраняется в том случае, если гамильтониан системы инвариантен при одновременном повороте решетки и векторов $J(S), H$. Поэтому влияние поворота решетки на поведение уровней иона эквивалентно противоположному повороту векторов H и J в гамильтониане закрепленного кристалла.

Для построения корректной теории магнитоупругих взаимодействий, учитывающей взаимодействие магнитных ионов с вращением решетки, следует исходный гамильтониан выразить через величины [9-12]*)

$$J'_i = J_k T_{ki}, H'_i = H_k H_{ki}, E_{ij} = \frac{1}{2} (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) + \\ + \frac{1}{2} \sum_k (\partial u_k / \partial x_i) (\partial u_k / \partial x_j) \equiv \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_k (\epsilon_{ki} + \omega_{ki}) (\epsilon_{kj} + \omega_{kj});$$

T_{ik} — матрица, описывающая поворот решетки.

Дальнейший анализ проведем в приближении изотропного обмена. Рассмотрим два механизма магнитоупругой связи — одночастичный и обменный, связанный с изменением обменных интегралов при деформации.

Ограничиваясь членами второго порядка по $E_{\alpha\beta}$ и углу поворота решетки, представим связанный с деформацией и вращением решетки гамильтониан системы как **)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{му}}^o(E, J') + \mathcal{H}_{\text{му}}^{\text{об}}(E) + \mathcal{H}_{\text{кр}}(J') - \mathcal{H}_{\text{кр}}(J) + \\ + \sum E_{\alpha\beta} E_{\gamma\delta} [B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nm} O_n^m(J) + D_{\alpha\beta\gamma\delta} S_f S_g], \quad (1)$$

где $\mathcal{H}_{\text{му}}^o(E, J') = \sum B_{\alpha\beta}^{nm} E_{\alpha\beta} O_n^m(J')$ — одночастичный магнитоупругий гамильтониан, $\mathcal{H}_{\text{му}}^{\text{об}}$ — обменный магнитоупругий гамильтониан (см., например, (5.24)), $\mathcal{H}_{\text{кр}}(J') = \sum B_n^m O_n^m(J')$ — гамильтониан кристаллического поля; последний в (1) член представляет собой сумму квадратичных по $E_{\alpha\beta}$ одночастичного и обменного магнитоупругих гамильтонианов (ранее мы его не учитывали).

С точностью до членов второго порядка по углу поворота решетки Q ($Q_\alpha = -\frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \omega_{\beta\gamma}$, $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — абсолютно антисимметричный тензор)

$$O_n^m(J') = \exp(-i Q J) O_n^m(J) \exp(i Q J) = O_n^m(J) + \\ + i \sum_\alpha Q_\alpha [O_n^m(J), J_\alpha] - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_\alpha Q_\beta [[O_n^m(J), J_\alpha], J_\beta]. \quad (2)$$

Отсюда следует, что с точностью до членов второго порядка по ϵ и Q (ω) гамильтониан (1) можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)}, \quad (3)$$

$$\mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{H}_{\text{му}}^o(\epsilon, J) + \mathcal{H}_{\text{му}}^{\text{об}}(\epsilon) + i [\mathcal{H}_{\text{кр}}(J), J Q], \quad (4)$$

$$\mathcal{H}^{(2)} = \mathcal{H}_{\text{му}}^o(E - \epsilon, J) + \mathcal{H}_{\text{му}}^{\text{об}}(E - \epsilon) + i [\mathcal{H}_{\text{му}}^o(\epsilon, J), J Q] \\ - \frac{1}{2} [[\mathcal{H}_{\text{кр}}(J), J Q], J Q] + \sum \epsilon_{\alpha\beta} \epsilon_{\gamma\delta} [B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nm} O_n^m(J) + D_{\alpha\beta\gamma\delta} S_f S_g]. \quad (5)$$

*) Для учета квадратичных по ϵ и ω членов нужно использовать тензор конечных деформаций E_{ij} , описывающий изменение расстояния между узлами при деформации [16].

**) В (1) учтено, что $\mathcal{H}_{\text{му}}^{\text{об}}(E, S') = \mathcal{H}_{\text{му}}^{\text{об}}(E, S) \equiv \mathcal{H}_{\text{му}}^{\text{об}}(E)$.

В [7] на основе симметричного анализа получены квадратичные по ϵ и ω одночастичные и двухчастичные магнитоупругие гамильтонианы кубических кристаллов и из модели парных взаимодействий определены соотношения, описывающие связи магнитоупругих констант.

Некоторые эффекты, обусловленные влиянием электрон-вращательного взаимодействия, будут рассмотрены в главе 12.

§ 5. Квадруполь-квадрупольное взаимодействие

Обычно квадруполь-квадрупольное взаимодействие слабее билинейного гейзенберговского обмена. Однако при температурах выше температуры магнитного упорядочения (либо при отсутствии магнитного порядка) оно может приводить к структурным переходам [17–20]. Кроме того, квадруполь-квадрупольное взаимодействие оказывает заметное влияние на магнитную восприимчивость и магнитную анизотропию редкоземельных соединений [21]. Особенно важен учет квадруполь-квадрупольного взаимодействия для кристаллов, обладающих высокой симметрией, когда имеется квадрупольное вырождение основного состояния ионов.

Ограничимся рассмотрением основного мультиплета магнитного иона. Гамильтониан квадруполь-квадрупольного взаимодействия можно представить в виде

$$\mathcal{H}_Q = -\frac{1}{2} \sum G_{fg}^{\mu} (f, g) Q_{i\mu}^f (f) Q_{i\mu}^g (g),$$

где $Q_{i\mu}^{j(q)} (f(g)) \equiv K_{i\mu}^{2j(g)} (J_f(g))$ (см. § 2) представляют собой комбинации компонент оператора квадрупольного момента иона, преобразующиеся по $\Gamma_{i\mu}$ -представлению группы симметрии кристалла, $G_{i\mu}^{\mu}$ — константы квадруполь-квадрупольного взаимодействия.

Отметим, что мультиполь-мультипольные взаимодействия (в частности квадруполь-квадрупольное) возникают не только из-за электростатических взаимодействий между ионами, но также и вследствие взаимодействий ионов с колебаниями решетки [22, 23].

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ f - И d -ИОНОВ**

В дальнейшем будут рассмотрены макроскопические равновесные свойства редкоземельных материалов: равновесные магнитные структуры, фазовые переходы и магнитные фазовые диаграммы, процессы намагничивания, магнитная анизотропия и магнитострикция и т.д.

Для построения макроскопической теории магнитного материала можно использовать различные равновесные матрицы плотности системы, через которые выражаются соответствующие термодинамические функции [1]. Выбор их определяется соображениями удобства и внешними условиями. Если использовать в качестве термодинамических переменных температуру T , объем V , магнитное поле H , то в качестве термодинамической функции следует выбрать свободную энергию $F(T, V, H)$. Хотя эта функция, в принципе, определяет все термодинамические параметры материала, но не всегда удобна при конкретных исследованиях.

Очень полезными являются термодинамические функции неравновесного состояния — потенциал, энтропия и т.д., так как их экстремальные свойства позволяют решать конкретные задачи вариационными методами. Термодинамические функции неравновесного состояния широко применяются в феноменологической теории фазовых переходов, где они не вычисляются, а конструируются на основе некоторых общих представлений, главным образом, симметричных [2]. Как было отмечено в предисловии, возможности чисто феноменологической теории для редкоземельных материалов являются сравнительно скромными, поэтому здесь приходится прибегать к микротeorии.

Построение такой теории на основе термодинамических функций неравновесных состояний дает возможность использовать эффективные методы и язык теории фазовых переходов.

Глубокий и оригинальный анализ понятия неравновесного состояния и термодинамических функций неравновесного состояния дан М.А. Леонтовичем [3]. Дальнейшее развитие эти идеи получили в рамках неравновесной статистической физики [4, 5]. Развитый Леонтовичем подход служит отправным пунктом приведенного ниже статистического описания взаимодействующих f - d -систем.

Полученные в этой главе термодинамические функции неравновесного состояния используются в дальнейшем для изучения равновесных свойств, но они могут быть использованы также для исследования неравновесных магнитных явлений: магнитных резонансов, динамики магнонов, флуктуаций, доменных границ, солитонов и т.д.

§ 1. Термодинамический потенциал неравновесного состояния

Свободная энергия магнитного кристалла

$$F(T, V, H) = -T \ln \text{Sp} \exp(-\beta H), \quad (1)$$

где $\beta = T^{-1}$, \mathcal{H} — гамильтониан, включающий в себя энергию взаимодействия с внешним магнитным полем, описывает равновесное состояние системы.

Для описания неравновесных состояний, очевидно, требуется больше число параметров, чем T, V, H . Поясним на конкретном примере, как строится термодинамический потенциал неравновесного состояния. Рассмотрим ферромагнетик, состоящий из N магнитных ионов ($N \rightarrow \infty$). Пусть вектор $|\nu\rangle = |m_1, m_2, \dots, m_N\rangle$, где m_i — магнитные квантовые числа ионов, определяет состояние магнетика в соответствующем гильбертовом пространстве системы. Введем $M = N^{-1} \sum_i m_i$ — квантовое число, характеризующее полный магнитный момент кристалла. Вероятность того, что система находится в состоянии с заданным M , равна

$$w(M) = \text{Sp}' \exp(-\beta \mathcal{H}) / \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}), \quad (2)$$

где знак Sp' означает, что суммирование ведется по всем m_i , удовлетворяющим условию

$$N^{-1} \sum_i m_i = M. \quad (3)$$

По определению $w(M) = \exp(-S(M))$, где $S(M)$ — энтропия системы в состоянии с заданным M . Из (1) и (2) следует

$$\text{Sp}' \exp(-\beta \mathcal{H}) = \exp(-\beta(F + TS)) \equiv \exp(-\beta\Phi(M)), \quad (4)$$

$$\Phi(M) = -T \ln \text{Sp}' \exp(-\beta \mathcal{H}) \equiv -T \ln [\text{Sp}(-\beta \mathcal{H}) \delta(M - \hat{M})], \quad (5)$$

где $\delta(M - \hat{M})$ означает, что суммирование по m_i ведется с условием (3) \hat{M} — динамическая переменная, пропорциональная оператору магнитного момента системы.

Формулу (2) можно представить в виде

$$w(M) = \exp(\beta(F - \Phi(M))). \quad (6)$$

Отсюда следует, что функция $\Phi(M)$ определяет распределение различных значений M . Наиболее вероятному значению M (т.е. равновесному) отвечает минимум функции $\Phi(M)$. Функцию $\Phi(M)$ называют, следуя Леонтовичу [3], термодинамическим потенциалом неравновесного состояния (в данном случае состояния с заданным M).

Потенциал Φ , в отличие от F , зависит от четырех переменных T, V, H и M . Из условия нормировки вероятности $w(M)$ следует связь F и Φ :

$$F = -T \ln \int_{-\infty}^{\infty} dM \exp(-\beta\Phi(M)) \approx \quad (7a)$$

$$\approx -T \ln \int_{-\infty}^{\infty} dM \exp(-\beta\Phi(M_0) - \beta\Phi''(M_0)(M - M_0)^2/2 + \dots) = \quad (7b)$$

$$= \Phi(M_0) - (T/2) \ln(2\pi T/\Phi''(M_0)), \quad (7b)$$

где M_0 – равновесное значение параметра M , при $M = M_0$ функция $\Phi(M)$ минимальна, т.е. $\Phi'(M_0) = 0$, $\Phi''(M_0) > 0$, что использовано при вычислении интеграла (7а). Второе слагаемое в (7в) представляет собой вклад в свободную энергию, обусловленный флуктуациями M около среднего значения, и равно по порядку величины средней тепловой энергии, приходящейся на одну флуктуирующую степень свободы. В термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ F и $\Phi(M_0)$ совпадают, т.е.

$$F(T, V, H) = \Phi(T, V, H, M_0). \quad (8)$$

Функцию $\Phi(M)$ называют еще неполным или недоинтегрированным потенциалом. Происхождение этих терминов очевидно из формул (5) и (7).

Дополнительные условия типа (3) создают определенные трудности при вычислении неполного потенциала по формуле (5). Обычно они обходятся при помощи известного в статистической физике метода, основанного на некотором "смягчении условия" (3), т.е. замены левой части (3) средним значением \hat{M} по ансамблю. В рассматриваемом примере, однако, вычисление $\Phi(M)$ по формуле (5) производится относительно просто, и это дает возможность прямым путем получить необходимые для дальнейшего формулы.

Представляя $\delta(M - \hat{M})$ через интеграл Фурье и переходя в комплексную плоскость $z = x + iy$, запишем формулу (5) в виде

$$\exp(-\beta\Phi(M)) = (\beta/2\pi i) \int_{h-i\infty}^{h+i\infty} \exp(-\beta Mz - \beta F(z)) dz, \quad (9)$$

где

$$F(z) = -T \ln \text{Sp} \exp(-\beta(\mathcal{H} - z\hat{M})) \quad (10)$$

– аналитическое продолжение свободной энергии (1) на комплексную плоскость, а действительная величина h в (9) выбирается таким образом, чтобы точка $z_0 = h$ была седловой точкой подынтегральной функции, т.е.

$$M + \partial F / \partial h = 0. \quad (11)$$

Тогда, вычисляя (9) методом перевала, получим

$$\Phi(M) = F(h) + Mh - T \ln \left[(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\beta \chi y^2 / 2) \right], \quad (12)$$

где $\chi = -\partial^2 F / \partial h^2 = \partial M / \partial h > 0$. В термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ последнее слагаемое в этой формуле может быть опущено. Таким образом, мы получили термодинамический потенциал неравновесного состояния (в параметрической форме, h -параметр)

$$\Phi(M) = F(h) + hM, \quad (13)$$

$$M = -\partial F / \partial h, \quad (14)$$

где $F(h)$ определена формулой (10). Исключив h из (13) и (14), можно вычислить $\Phi(M)$ в явном виде. Формулы (13), (14) представляют собой известное в термодинамике преобразование Лежандра переменных h и M .

Во вспомогательном поле h реализуется равновесное состояние с заданным M , после чего поле h мгновенно выключается — так, согласно Леонтовичу [3], можно представить себе рассматриваемое неравновесное состояние. С этой точки зрения формула (13) очевидна: $\Phi(M)$ представляет собой разность свободной энергии равновесного состояния в поле h и энергии системы с моментом M в этом поле (т.е. $-Mh$), поскольку оно мгновенно выключено.

При конкретных расчетах равновесных свойств материала не всегда нужно рассчитывать потенциал $\Phi(M)$ в явном виде. При вычислениях свободной энергии $F(h)$ мы будем исходить из гамильтониана, в котором выделено самосогласованное поле, зависящее от M . В этом случае свободная энергия F зависит не только от h , но и от параметра порядка M . Условие равновесия $\partial\Phi/\partial M = h = 0$ можно заменить эквивалентным ему уравнением

$$M + \partial F(M, h = 0)/\partial h = 0. \quad (15)$$

Условие устойчивости принимает вид

$$\partial^2\Phi/\partial M^2 = -(\partial^2 F/\partial h^2)^{-1} > 0. \quad (16)$$

Равенство в (16) проверяется непосредственным дифференцированием (13), (14). Таким образом, для исследования можно использовать и свободную энергию $F(h, M)$, минуя громоздкую процедуру исключения параметра h в уравнениях (13), (14).

Формулы (13) — (16) допускают естественное обобщение на многоподрешеточные магнетики. Макроскопическое состояние такого магнетика задается магнитными моментами подрешеток M_i или их линейными комбинациями — магнитными модами. Пусть \hat{M}_i — динамические переменные (операторы магнитного момента), соответствующие макроскопическим переменным M_i . Введем совокупность вспомогательных воображаемых полей h_i , сопряженных параметрам M_i . Они, как и поле h , нужны для того, чтобы "приготовить" неравновесное состояние с заданными M_i . Гамильтониан системы при наличии таких полей представим в виде

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} - \sum_i \hat{M}_i h_i. \quad (17)$$

Равновесная свободная энергия системы во внешнем H и вспомогательных h_i полях вычисляется обычным образом:

$$F(h_1, h_2, \dots) = -T \ln \text{Sp} \exp(-\beta \tilde{\mathcal{H}}). \quad (18)$$

Термодинамический потенциал неравновесного состояния с заданными M_i аналогично (13), (14) определится в параметрической форме (h_i — параметры)

$$\Phi(M_1, M_2, \dots) = F(h_1, h_2, \dots) + \sum_i M_i h_i, \quad (19)$$

$$M_i = -\partial F/\partial h_i. \quad (20)$$

Соотношения (19), (20) могут быть получены также вариационным методом. Действительно, нетрудно проверить, что распределение Гиббса, определяющее свободную энергию (18), максимизирует энтропию

$S = -\text{Sp}(\rho \ln \rho)$ при дополнительных условиях

$$M_i = \text{Sp}(\hat{M}_i \rho) / \text{Sp} \rho, \quad \langle \mathcal{H} \rangle = \text{Sp}(\mathcal{H} \rho) / \text{Sp} \rho.$$

При этом параметры \hbar_i играют роль лагранжевых множителей. Формулы нетрудно обобщить на случай, когда M_i являются функциями координат. Достоинством использования потенциалов неравновесного состояния для исследования свойств магнетиков является также то, что они (или поля \hbar_i) могут быть использованы для описания динамических процессов, например, для определения спектра магнонов, динамики доменных границ, нелинейных волн и солитонов, неравновесных процессов перемагничивания и т.д.

§ 2. Термодинамический потенциал неравновесного состояния системы f -ионов

В соответствии с определением термодинамического потенциала неравновесного состояния, данным в § 6.1 (см. (6.1.13), (6.1.14)), его вычисление сводится фактически к построению термодинамического потенциала равновесного состояния в произвольном вспомогательном поле \hbar , которое затем выражается через магнитный момент M с помощью соотношения (6.1.14).

Для вычисления термодинамического потенциала системы необходимо знать ее энергетический спектр. Однако, как правило, для большинства реальных систем эта задача не может быть решена точно. Поэтому пользуются приближенными методами вычисления термодинамического потенциала. К ним относятся метод самосогласованного поля с его различными модификациями [6, 8, 9 – 16], спин-волновое приближение [6], метод функций Грина [6, 17, 18], метод высокотемпературных разложений [6, 17, 19, 20], кластерный метод [9, 21, 22] и другие методы.

Нашей основной задачей является исследование взаимосвязи электронной структуры f -ионов с макроскопическими свойствами материалов, включающих эти ионы. Поэтому мы не будем углубляться здесь в математические проблемы, связанные с максимально точным вычислением статической суммы системы взаимодействующих спинов, а ограничимся методом самосогласованного поля, точность которого вполне достаточна для наших целей.

Существуют различные способы введения самосогласованного поля и построения в этом приближении термодинамического потенциала системы. В основе наиболее последовательных из них лежит либо вариационный принцип [6], либо термодинамическая теория возмущений [4, 6, 7]. Мы рассмотрим вывод уравнений самосогласованного поля и вычислим термодинамический потенциал системы на основе термодинамической теории возмущений, которая позволяет также выйти за рамки данного приближения и оценить пределы его применимости.

Рассмотрим сначала случай, когда система состоит из магнитных ионов одного типа, например, f -ионов. Представим гамильтониан системы

в виде *)

$$\mathcal{H} = \sum_f \mathcal{H}_{\text{кр}}^f - \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \sum_{f,g} J_f \hat{T}_{fg} J_g + g_J \mu_B H \sum_f J_f, \quad (1)$$

где $J_f = L_f + S_f$ — оператор полного момента f -го иона, $\mathcal{H}_{\text{кр}}^f$ — оператор кристаллического поля f -го иона, \hat{T}_{fg} — матрица анизотропного обменного и дипольного взаимодействия между ионами f и g , элементы которой суть s -числа, причем $\hat{T}_{fg} = \hat{T}_{gf}^{\sim}$ (знак " \sim " означает транспонирование), H — внешнее магнитное поле.

Разобьем гамильтониан на сумму одночастичных и двухчастичных слагаемых следующим образом:

$$\mathcal{H} = E_0 + \mathcal{H}_0 + V, \quad (2)$$

где

$$E_0 = \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \sum_{f,g} \langle J_f \rangle \hat{T}_{fg} \langle J_g \rangle, \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_f \mathcal{H}_0^f = \sum_f [\mathcal{H}_{\text{кр}}^f + g_J \mu_B J_f (H + g_J \mu_B \sum_g \hat{T}_{fg} (-\langle J_g \rangle))], \quad (4)$$

$$V = - \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \sum_{f,g} (J_f - \langle J_f \rangle) \hat{T}_{fg} (J_g - \langle J_g \rangle), \quad (5)$$

$$\langle J_f \rangle = - (T/g_J \mu_B) \partial \ln \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_0) / \partial H. \quad (6)$$

Точный термодинамический потенциал системы в равновесном состоянии равен

$$F = E_0 - T \ln \text{Sp} \exp(-\beta (\mathcal{H}_0 + V)). \quad (7)$$

Рассматривая в нем оператор V как малую добавку к \mathcal{H}_0 и раскладывая в ряд по степеням V , получим (более подробно см. [6, 17])

$$F = E_0 - T \ln \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_0) - T \ln \sum_{p=0}^{\infty} W_{\beta}^{(p)}, \quad (8)$$

где

$$W_{\beta}^{(p)} = (-1)^p (p!)^{-1} \int_0^{\beta} \dots \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots d\tau_p \langle T_x V(\tau_1) \dots V(\tau_p) \rangle, \quad (9)$$

$$V(\tau) = \exp(\mathcal{H}_0 \tau) V \exp(-\mathcal{H}_0 \tau), \quad (10)$$

T_x — хронологический оператор, располагающий стоящие после него операторы $V(\tau_i)$ так, чтобы сначала стоял оператор $V(\tau_i)$ с большим значением τ_i и т.д. в порядке убывания "времен" $\tau_i, \langle \dots \rangle$ — символ статистического усреднения с матрицей плотности

$$\rho_0 = \exp(-\beta \mathcal{H}_0) / \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_0). \quad (11)$$

*) Для простоты в гамильтониане (1) учитывается анизотропное обменное взаимодействие, билинейное по J . Однако в рамках такого же подхода могут быть учтены и анизотропные взаимодействия более высоких степеней по J , описываемые гамильтонианом (4.5.5).

Далее, принимая во внимание, что $W_{\beta}^{(0)} = 1$, а $W_{\beta}^{(1)} = -\beta \langle V \rangle = 0$, получим в линейном по V приближении следующее выражение для термодинамического потенциала:

$$F = -T \ln \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_0) + \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \sum_{fg} \langle J_f \rangle \hat{T}_{fg} \langle J_g \rangle, \quad (12)$$

которое в данном случае и соответствует приближению самосогласованного или молекулярного поля *).

Как видно из соотношений (2) – (6), в этом приближении гамильтониан многочастичных взаимодействий системы (1) заменяется на сумму одночастичных гамильтонианов, описывающих взаимодействие каждого иона с эффективным полем

$$H_{\text{эф}}^f = H + g_J \mu_B \sum_g \hat{T}_{fg} (-\langle J_g \rangle), \quad (13)$$

которое зависит от средних моментов ионов $\langle J_g \rangle$. Последние находятся самосогласованным образом из (6), представляющих собой уравнения молекулярного поля.

Представим теперь термодинамический потенциал (12) и уравнения (6) для удобства последующего применения в терминах магнитных подрешеток. Пусть магнитный кристалл характеризуется n такими подрешетками. Магнитный момент n -й подрешетки, приходящийся на один ион, равен

$$m_{\alpha} = -g_J \mu_B \langle J_f \rangle, \quad f \in \alpha. \quad (14)$$

Вводя константы межподрешеточного взаимодействия

$$\hat{T}_{\alpha\beta} = \sum_{g \in \beta} \hat{T}_{fg}, \quad f \in \alpha, \quad (15)$$

представим термодинамический потенциал (12) и уравнения молекулярного поля (6) в виде

$$F = -T \sum_{\alpha=1}^n N_{\alpha} \ln \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_0^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n N_{\alpha} m_{\alpha} \hat{T}_{\alpha\beta} m_{\beta}, \quad (16)$$

$$m_{\alpha} = T \partial \ln \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_0^{\alpha}) / \partial H_{\text{эф}}^{\alpha}, \quad (17)$$

где

$$\mathcal{H}_0^{\alpha} = \mathcal{H}_{\text{кр}}^{\alpha} + g_J \mu_B J_{\alpha} H_{\text{эф}}^{\alpha}, \quad (18)$$

$$H_{\text{эф}}^{\alpha} = H + \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} m_{\beta}, \quad (19)$$

N_{α} – число ионов в α -й подрешетке, причем константы межподрешеточного взаимодействия удовлетворяют следующим соотношениям:

$$N_{\alpha} \hat{T}_{\alpha\beta} = N_{\beta} \hat{T}_{\beta\alpha}. \quad (20)$$

*) Аналогичное выражение для термодинамического потенциала (модельной свободной энергии) получается из вариационного принципа в форме, предложенной Боголюбовым [6].

Вычислим теперь в приближении молекулярного поля термодинамический потенциал неравновесного состояния. Вводя вспомогательное (воображаемое) поле h_α , действующее только на α -ю подрешетку и выводящее ее из состояния равновесия, представим термодинамический потенциал неравновесного состояния согласно (6.1.13) – (6.1.14) и с учетом (16) в виде

$$\begin{aligned} \Phi(m_\alpha) = & -T \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha \ln \exp[-\beta(\mathcal{H}_0^\alpha + g_J \mu_B J_\alpha h_\alpha)] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n N_\alpha m_\alpha \hat{T}_{\alpha\beta} m_\beta + \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha m_\alpha h_\alpha. \end{aligned} \quad (21)$$

Величины h_α выражаются через магнитные моменты подрешеток m_α с помощью соотношений (17), в которых нужно заменить $H_{\text{эф}}^\alpha$ на $H_{\text{эф}}^\alpha + h_\alpha$.

Вводя суммарное поле

$$H_\alpha = H_{\text{эф}}^\alpha + h_\alpha, \quad (22)$$

приведем выражение (21) к виду

$$\begin{aligned} \Phi(m_\alpha) = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n N_\alpha m_\alpha \hat{T}_{\alpha\beta} m_\beta - \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha m_\alpha H - \\ & - T \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha \ln \text{Sp} \exp[-\beta(\mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha + g_J \mu_B J_\alpha H_\alpha)] + \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha m_\alpha H_\alpha. \end{aligned} \quad (23)$$

Оно совпадает с известной термодинамической формулой для свободной энергии

$$\Phi = \langle \mathcal{H} \rangle - TS, \quad (24)$$

в которой

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha (\langle \mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha \rangle - m_\alpha H) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^n N_\alpha m_\alpha \hat{T}_{\alpha\beta} m_\beta \quad (25)$$

– усредненный гамильтониан, а

$$\begin{aligned} S = & -\partial \Phi / \partial T = \\ = & \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha \{ \ln \text{Sp} \exp[-\beta(\mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha + g_J \mu_B J_\alpha H_\alpha)] + \beta (\langle \mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha \rangle - m_\alpha H_\alpha) \} \end{aligned} \quad (26)$$

– энтропия системы.

Величины H_α в (23) – (26) выражаются через m_α с помощью соотношения

$$m_\alpha = T \partial \ln \text{Sp} \exp[-\beta(\mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha + g_J \mu_B J_\alpha H_\alpha)] / \partial H_\alpha. \quad (27)$$

Для получения равновесных значений термодинамического потенциала, энтропии и других величин нужно положить в формулах (23) – (27)

$H_\alpha = H_{\text{эф}}^\alpha = H + \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} m_\beta$. Уравнения (27) в этом случае переходят в уравнения молекулярного поля (17) и определяют равновесные значения m_α .

§ 3. Термодинамический потенциал системы d - и f -ионов

Рассмотрим теперь случай, когда кристалл содержит два сорта взаимодействующих магнитных ионов соответственно d - и f -типа. Гамильтониан системы представим в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{f-d} + \mathcal{H}_f, \quad (1)$$

где \mathcal{H}_d и \mathcal{H}_f — соответственно гамильтонианы d - и f -подсистем, вид которых мы не будем здесь конкретизировать; \mathcal{H}_{f-d} — гамильтониан взаимодействия d - и f -ионов, который представим в виде (см. сноску на с. 108)

$$\mathcal{H}_{f-d} = -g_J^{(d)} g_J^{(f)} \mu_B^2 \sum_{d,f} \mathbf{J}_d \hat{T}_{df} \mathbf{J}_f. \quad (2)$$

Разбивая \mathcal{H}_{f-d} на сумму одночастичных и двухчастичных гамильтонианов, так же как и ранее, представим полный гамильтониан системы в следующем виде:

$$\mathcal{H} = E_0 + \mathcal{H}'_d + \mathcal{H}'_f + V_{f-d}, \quad (3)$$

где

$$E_0 = g_J^{(d)} g_J^{(f)} \mu_B^2 \sum_{d,f} \langle \mathbf{J}_d \rangle \hat{T}_{df} \langle \mathbf{J}_f \rangle, \quad (4)$$

$$\mathcal{H}'_d = \mathcal{H}_d - g_J^{(d)} g_J^{(f)} \mu_B^2 \sum_{d,f} \mathbf{J}_d \hat{T}_{df} \langle \mathbf{J}_f \rangle, \quad (5)$$

$$\mathcal{H}'_f = \mathcal{H}_f - g_J^{(d)} g_J^{(f)} \mu_B^2 \sum_{d,f} \langle \mathbf{J}_d \rangle \hat{T}_{df} \mathbf{J}_f, \quad (6)$$

$$V_{f-d} = -g_J^{(d)} g_J^{(f)} \mu_B^2 \sum_{d,f} (\mathbf{J}_d - \langle \mathbf{J}_d \rangle) \hat{T}_{df} (\mathbf{J}_f - \langle \mathbf{J}_f \rangle), \quad (7)$$

$$\langle \mathbf{J}_d \rangle = \text{Sp } \mathbf{J}_d \exp(-\beta \mathcal{H}'_d) / \text{Sp } \exp(-\beta \mathcal{H}'_d), \quad (8)$$

$$\langle \mathbf{J}_f \rangle = \text{Sp } \mathbf{J}_f \exp(-\beta \mathcal{H}'_f) / \text{Sp } \exp(-\beta \mathcal{H}'_f). \quad (9)$$

Термодинамический потенциал системы может быть разложен в такой же ряд по V_{f-d} , как и в предыдущем случае. В приближении самосогласованного поля, которое соответствует учету в этом ряду только линейных по V_{f-d} слагаемых, термодинамический потенциал равен

$$F = -T \ln \text{Sp } \exp(-\beta \mathcal{H}'_d) - T \ln \text{Sp } \exp(-\beta \mathcal{H}'_f) + \\ + g_J^{(d)} g_J^{(f)} \mu_B^2 \sum_{d,f} \langle \mathbf{J}_d \rangle T_{df} \langle \mathbf{J}_f \rangle. \quad (10)$$

Величины $\langle \mathbf{J}_d \rangle$ и $\langle \mathbf{J}_f \rangle$ находятся из уравнений (8) и (9). Отметим, что в этом выражении для термодинамического потенциала лишь $d-f$ -взаимодействие учитывается в приближении самосогласованного поля, а взаимодействие ионов внутри d - и f -подсистем учитывается точно. Поэтому соответствующие вклады в термодинамический потенциал (10) от этих взаимодействий в зависимости от температуры и других условий могут далее

вычисляться как в приближении самосогласованного поля, так и другими более подходящими методами (например, в спин-волновом приближении при низких T).

Если энергия взаимодействия между ионами внутри одной из подсистем существенно превышает энергию $d-f$ -взаимодействия, то термодинамический потенциал (10) можно упростить. Как правило, наиболее сильным взаимодействием в $d-f$ -соединениях является взаимодействие внутри d -подсистемы. Разлагая в этом случае $\exp(-\beta\mathcal{H}'_d)$ в ряд по малым слагаемым $J_d T_{df} \langle J_f \rangle$ и ограничиваясь линейными членами, приведем термодинамический потенциал (10) к виду

$$F = F_d - T \ln \text{Sp} \exp(-\beta\mathcal{H}'_f), \quad (11)$$

где

$$F_d = -T \ln \text{Sp} \exp(-\beta\mathcal{H}_d) \quad (12)$$

– термодинамический потенциал d -подсистемы.

Приведем выражение, соответствующее приближению (11) для термодинамического потенциала неравновесного состояния $f-d$ -системы:

$$\begin{aligned} \Phi(m_d, m_f) &= \\ &= \Phi_d(m_d) - T \ln \text{Sp} \exp[-\beta(\mathcal{H}'_f + g_f^{(f)} \mu_B \sum_f J_f h_f)] + \sum_f m_f h_f, \end{aligned} \quad (13)$$

где $m_d = -g_J^{(d)} \mu_B \langle J_d \rangle$, $m_f = -g_J^{(f)} \mu_B \langle J_f \rangle$, $\Phi_d(m_d)$ – термодинамический потенциал неравновесного состояния d -подсистемы. Величины h_f выражаются через m_f с помощью соотношений

$$m_f = T \partial \ln \text{Sp} \exp(-\beta(\mathcal{H}'_f + g_f^{(f)} \mu_B \sum_f J_f h_f)) / \partial h_f. \quad (14)$$

Таким образом, в данном случае термодинамический потенциал $d-f$ -системы представляется в виде суммы термодинамического потенциала d -подсистемы, зависящего только от m_d , и потенциала f -подсистемы, находящейся в эффективном поле $-g_J^{(d)} \mu_B \sum \langle J_d \rangle T_{df}$, создаваемом d -ионами, зависящего как от m_f , так и от m_d . Такая ситуация является наиболее типичной для большинства $d-f$ -соединений.

Если пренебречь взаимодействием f -ионов между собой, по сравнению с $f-d$ -взаимодействием, что часто вполне допустимо, то потенциал (13), (14) можно представить в функции лишь одной переменной

$$\Phi(m_d) = \Phi_d(m_d) - TN \ln \text{Sp} \exp(-\beta\mathcal{H}'_f(m_d)). \quad (15)$$

В этом выражении нас интересует второе слагаемое, так как только оно зависит от редкоземельной подсистемы. Поэтому потенциал d -подсистемы можно считать определенным с необходимой точностью, например, из опыта или с помощью адекватной теории. Тогда полный потенциал $\Phi(m_d)$ обладает достаточно высокой точностью, так как в отброшенных слагаемых ряда термодинамической теории возмущений "обычный" малый параметр теории среднего поля ($1/z$, где z – число ближайших соседей f -иона) умножается на малое отношение параметров $f-d$ -обмена к $d-d$ -обмену.

ГЛАВА 7

СЛАБОУНИЗОТРОПНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МАГНЕТИКИ

В этой главе мы рассмотрим некоторые свойства магнетиков в случае, когда расщепление основного мультиплета редкоземельного иона в кристаллическом поле намного меньше его обменного расщепления, т.е. матричные элементы

$$\langle M_J | \mathcal{H}_{кр} | M'_J \rangle \ll g_J \mu_B H_{об} \approx 3 T_c / (J + 1),$$

где $H_{об}$ — эффективное обменное поле на редкоземельном ионе, T_c — точка Кюри (или Нееля). В таких слабоанизотропных магнетиках энергетические уровни редкоземельных ионов и значение намагниченности мало меняются при вращении последней от одного кристаллографического направления к другому. Это позволяет, в частности, выделить энергию анизотропии в виде аддитивной добавки к остальной части термодинамического потенциала, разложив его в ряд по сферическим гармоникам.

Типичными примерами слабоанизотропных редкоземельных магнетиков являются соединения, содержащие S -ионы Gd^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{4+} . К ним относятся $GdAlO_3$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $GdCl_3$, EuO , EuS и другие соединения.

Поскольку орбитальный момент L основного мультиплета этих ионов равен нулю, то оператор кристаллического поля на основное состояние непосредственно не действует. Действие его проявляется только лишь за счет примешивания возбужденных состояний с $L \neq 0$ в результате спин-орбитального взаимодействия (см. гл. 1). Получаемый таким образом эффективный спин-гамильтониан $\mathcal{H}_{кр}^{эф}$ имеет порядок малости $(\lambda_{LS}/\Delta E_T)^2$ по сравнению с исходным оператором кристаллического поля $\mathcal{H}_{кр}$, где λ_{LS} — константа спин-орбитального взаимодействия, ΔE_T — расстояние между основным и возбужденным термами. В этом случае энергия анизотропии $E_A \sim (\lambda_{LS}/\Delta E_T)^2 \Delta_{кр}$, где $\Delta_{кр}$ — характерное расщепление уровней в кристаллическом поле для мультиплетов с $L \neq 0$. При типичных значениях $\lambda_{LS} \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_T \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{кр} \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ получим $E_A \sim 1 \text{ см}^{-1}$.

Для сравнения укажем, что в случае ионов переходных металлов, находящихся в S -состоянии (Fe^{3+} , Mn^{2+}) или имеющих замороженный орбитальный момент, энергия анизотропии оценивается как $E_A \sim \lambda_{LS}^2/E_n \sim (0,1-1) \text{ см}^{-1}$, где E_n — энергия возбужденных состояний, которая определяется кристаллическим полем и кулоновским взаимодействием между $3d$ -электронами.

Ниже, на основе термодинамического потенциала неравновесного состояния, будут рассмотрены магнитные свойства слабоанизотропных магнети-

ков, в частности, энергия анизотропии и температурные зависимости констант анизотропии. За недостатком места мы не касаемся здесь истории и следований слабоанизотропных магнетиков и не приводим подробных ссылок (весьма обширных) на первоисточники; их можно найти, например, в [1, 2].

§ 1. Термодинамический потенциал

Будем рассматривать оператор кристаллического поля как малое возмущение по отношению к обменному взаимодействию *). Конкретизируем для этого случая полученный ранее термодинамический потенциал неравновесного состояния (6.2.23) n -подрешеточного магнетика. Раскладывая его по $\mathcal{H}_{кр}$, получим в линейном приближении следующее выражение для $\Phi(m_\alpha)$:

$$\begin{aligned} \Phi(m_\alpha) = & \sum_{\alpha} N_{\alpha} (\mathcal{H}_{кр}^{\alpha} - m_{\alpha} H) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} N_{\alpha} m_{\alpha} \hat{T}_{\alpha\beta} m_{\beta} - \\ & - T \sum_{\alpha} N_{\alpha} \ln \text{Sp} \exp(-\beta g_J \mu_B J_{\alpha} H_{\alpha}) + \sum_{\alpha} N_{\alpha} m_{\alpha} H_{\alpha}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\beta = 1/T$,

$$\langle \mathcal{H}_{кр}^{\alpha} \rangle = \text{Sp} \mathcal{H}_{кр}^{\alpha} \exp(-\beta g_J \mu_B J_{\alpha} H_{\alpha}) / \text{Sp} \exp(-\beta g_J \mu_B J_{\alpha} H_{\alpha}), \quad (2)$$

а m_{α} и H_{α} связаны соотношением, следующим из (6.2.17),

$$m_{\alpha} = T \frac{\partial}{\partial H_{\alpha}} \ln \text{Sp} \exp(-\beta g_J \mu_B J_{\alpha} H_{\alpha}) - \frac{\partial \langle \mathcal{H}_{кр}^{\alpha} \rangle}{\partial H_{\alpha}}. \quad (3)$$

Или вводя функцию Бриллюэна $B_J(x)$, представим (3) в виде

$$m_{\alpha} = (m_{\alpha}^0 H_{\alpha} / H_{\alpha}) B_J(\beta m_{\alpha}^0 H_{\alpha}) - \partial \langle \mathcal{H}_{кр}^{\alpha} \rangle / \partial H_{\alpha}, \quad (4)$$

где $m_{\alpha}^0 = g_J \mu_B J_{\alpha}$ — магнитный момент насыщения иона в α -й подрешетке.

Как видно из (4), наличие кристаллического поля приводит к тому что направление магнитных моментов m_{α} не совпадает с направлением полей H_{α} . Однако, поскольку кристаллическое поле мало по сравнению с обменным, т.е. второе слагаемое в правой части (4) невелико, то отклонение H_{α} от направления m_{α} незначительно и определяется отношением энергии кристаллического поля и обменного взаимодействия.

Представим эффективное поле H_{α} в виде

$$H_{\alpha} = H_{\alpha}^{(0)} + H_{\alpha}^{(1)}, \quad (5)$$

где

$$H_{\alpha}^{(0)} = m_{\alpha} (T/m_{\alpha} m_{\alpha}^0) B_J^{-1}(m_{\alpha}/m_{\alpha}^0), \quad (6)$$

а $H_{\alpha}^{(1)}$ — малая добавка к H_{α} , связанная с $\mathcal{H}_{кр}^{\alpha}$. Подставляя теперь (5) в выражение (1) для термодинамического потенциала и раскладывая его по

*) Отметим, что последующее изложение справедливо также и для магнетиков содержащих ионы переходных металлов, находящиеся в S -состоянии: Fe^{3+} , Mn^{2+} .

$H_\alpha^{(1)}$), получим, что в линейном приближении Φ не зависит от $H_\alpha^{(1)*}$) и определяется следующим выражением:

$$\Phi(m_\alpha) = \sum_\alpha N_\alpha (\mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha - m_\alpha H) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} N_\alpha m_\alpha \hat{T}_{\alpha\beta} m_\beta - T \sum_\alpha N_\alpha S(m_\alpha/m_\alpha^0), \quad (7)$$

где $S(\sigma) = \ln(2J+1) - \int_0^\sigma B_J^{-1}(\sigma) d\sigma$ — энтропия α -й подрешетки в расчете на один ион; в линейном по $\mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha$ приближении она не зависит от кристаллического поля. Это непосредственно следует также от общего выражения для энтропии (6.2.26). Усреднение $\mathcal{H}_{\text{кр}}^\alpha$ в (7) производится с матрицей плотности

$$\rho_\alpha = \frac{\exp\{(-J_\alpha^z/J_\alpha) B_J^{-1}(m_\alpha/m_\alpha^0)\}}{\text{Sp} \exp\{(-J_\alpha^z/J_\alpha) B_J^{-1}(m_\alpha/m_\alpha^0)\}}, \quad (8)$$

где $J_\alpha^z = J_\alpha m_\alpha/m_\alpha$ — проекция оператора J_α на ось квантования z' , совпадающую с направлением намагниченности подрешетки m_α .

Выражение (7) для термодинамического потенциала неравновесного состояния слабоанизотропного магнетика позволяет описывать его магнитное поведение в довольно широком интервале полей и температур. Минимизируя (7) по m_α , можно легко вывести хорошо известные уравнения молекулярного поля для определения зависимости намагниченности от температуры и внешнего поля. Различные модификации этого термодинамического потенциала использовались во многих работах (см., например, [3]). В частности, из выражения (7) можно получить ряд общих результатов, касающихся температурной и полевой зависимости констант анизотропии кристалла. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

§ 2. Температурная зависимость констант анизотропии

Температурная зависимость констант анизотропии слабоанизотропных магнетиков исследовалась в работах [4–6].

Можно выделить два основных вклада в энергию магнитной кристаллографической анизотропии: а) одноионный или одночастичный вклад, обусловленный кристаллическим полем, и б) двухчастичный вклад, связанный с анизотропией обменного (дипольного) взаимодействия магнитных ионов [1, 2]. В термодинамическом потенциале (7.1.7) первому соответствует слагаемое $\langle \mathcal{H}_{\text{кр}} \rangle$, а второму — $m_\alpha \hat{T}_{\alpha\beta} m_\beta$. В приближении молекулярного поля вклад в константы анизотропии, обусловленный обменным (дипольным) взаимодействием, согласно (7.1.7) зависит от T как $m^2(T)$ (**). Иной температурной зависимостью обладает одноионный вклад в константы анизотропии, который часто является основным. Рассмотрим ее более

*) Заметим, что это является общим свойством термодинамического потенциала (6.2.23), который при разложении его до n -й степени по параметру, равному отношению энергии кристаллического поля к обменной энергии, не зависит от соответствующих поправок n -й степени $H_\alpha^{(n)}$ к полю $H_\alpha = H_\alpha^{(0)} + H_\alpha^{(1)} + \dots + H_\alpha^{(n)} + \dots$

**) Отметим, что при низких T в спин-волновой области зависимость $m^2(T)$ нарушается из-за сильной корреляции магнитных моментов. Это приводит к тому, что соответствующий вклад в константы анизотропии 2-го порядка ($l=2$) зависит от T как $m^{l(l+1)/2} = m^3$, т.е. так же, как и одноионный вклад [6] (закон Акулова).

подробно на примере простого одноподрешеточного ферромагнетика все ионы которого находятся в эквивалентных позициях.

Представим гамильтониан кристаллического поля $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ (2.1.4) в виде

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = \sum_{l,m} A_{lm} Y_l^m(J), \quad (1)$$

где A_{lm} — параметры кристаллического поля, $Y_l^m(J)$ — неприводимые тензорные операторы (сферические гармоники). Далее, для вычисления $\langle \mathcal{H}_{\text{кр}} \rangle$ или средних $\langle Y_l^m(J) \rangle$ перейдем, следуя работе [6], в собственную систему координат иона, в которой ось квантования Oz' совпадает с намагниченностью кристалла m . Компоненты $Y_l^m(J)$ выражаются через соответствующие компоненты $Y_l^{m'}(J')$ в собственной системе координат с помощью функций Вигнера $D_{mm'}^l(\varphi, \theta, 0)$ (см., например, [7])

$$Y_l^m(J) = \sum_{m'} D_{mm'}^{l*}(\varphi, \theta, 0) Y_l^{m'}(J'), \quad (2)$$

где θ и φ — соответственно полярный и азимутальный углы, определяющие ориентацию намагниченности m относительно кристаллографических осей. Принимая затем во внимание, что отличными от нуля компонентами средних значений $\langle Y_l^{m'}(J') \rangle$ в собственной системе координат будут только компоненты с $m' = 0$, получим

$$\langle Y_l^m(J) \rangle = D_{m0}^{l*}(\varphi, \theta, 0) \langle Y_l^0(J') \rangle \quad (3)$$

или с учетом явного выражения $D_{m0}^l(\varphi, \theta, 0)$ через сферические функции [7] находим

$$\langle Y_l^m(J) \rangle = [4\pi/(2l+1)]^{1/2} Y_l^m(\vec{\alpha}) \langle Y_l^0(J') \rangle, \quad (4)$$

где $\vec{\alpha}$ — единичный вектор вдоль намагниченности m .

Таким образом, усредняя (1) с учетом (4), получим следующее выражение для одноионного вклада в энергию анизотропии кристалла:

$$\Phi_A^0 = N \langle \mathcal{H}_{\text{кр}} \rangle = \sum_{l,m} K_{lm}(T) Y_l^m(\vec{\alpha}), \quad (5)$$

в котором температурная зависимость констант анизотропии определяется выражением

$$K_{lm}(T) = K_{lm}(0) \langle Y_l^0(J') \rangle_T / \langle Y_l^0(J') \rangle_0, \quad (6)$$

$$K_{lm}(0) = N A_{lm} [4\pi/(2l+1)]^{1/2} \langle Y_l^0(J') \rangle_0 \quad (7)$$

— значение константы анизотропии при $T=0$, N — число магнитных ионов; $\langle \dots \rangle_T$ и $\langle \dots \rangle_0$ означают усреднение с матрицей плотности (7.1.8) соответственно при конечной температуре T и при $T=0$.

Отметим, что температурная зависимость констант анизотропии определяется только ее порядком l и не зависит от индекса m .

Для больших значений полного момента J можно воспользоваться классическим пределом $J \rightarrow \infty$ и выразить средние $\langle Y_l^0(J') \rangle$ через гиперболические функции Бесселя. В этом случае выражение (6) для $K_{lm}(T)$ примет вид [6]

$$K_{lm}(T) = K_{lm}(0) \hat{I}_{l+1/2}(x), \quad (8)$$

где функция $\hat{I}_{l+1/2}(x)$ определяется формулой

$$\hat{I}_{l+1/2}(x) = I_{l+1/2}(x)/I_{1/2}(x), \quad (9)$$

$$I_{l+1/2}(x) = \int_{-1}^1 Y_l^0(m) e^{xm} dm \quad (10)$$

— гиперболическая функция Бесселя. Величина x в том же классическом пределе равна

$$x = \lim_{J \rightarrow \infty} B_J^{-1}(m/m^0) = L^{-1}(m/m^0) \equiv \hat{I}_{3/2}^{-1}(m/m^0), \quad (11)$$

где $L^{-1}(m/m^0)$ — обратная функция Ланжевена.

Соотношения (6), (8) имеют достаточно общий характер и позволяют рассчитать температурную зависимость констант одноионной анизотропии, если известна функция $m(T)$, которую в самом простейшем случае можно вычислить, например, в приближении молекулярного поля. Однако гораздо более точная зависимость $K_{lm}(T)$, свободная от многих недостатков теории молекулярного поля, получается из (6), (8), если в качестве $m(T)$ брать экспериментальную зависимость намагниченности от температуры [4], либо намагниченность, рассчитанную другими, более точными методами. На это было указано в работе Каллена и Штрикмана [8], которые заметили, что в формулах (6), (8) для температурной зависимости $K_{lm}(T)$ используется фактически из всех допущений теории молекулярного поля лишь экспоненциальный вид матрицы плотности $\rho = \exp(J_z' x)$, где $x(T)$ — некоторая функция от температуры, которая выражается затем через магнитный момент $m = -gJ\mu_B \langle J_z' \rangle$. Именно с этим обстоятельством и связан успех теории [3–6] в объяснении температурной зависимости констант одноионной анизотропии (например, [9, 10]) и магнитоstriction [11–14] во многих магнитных кристаллах.

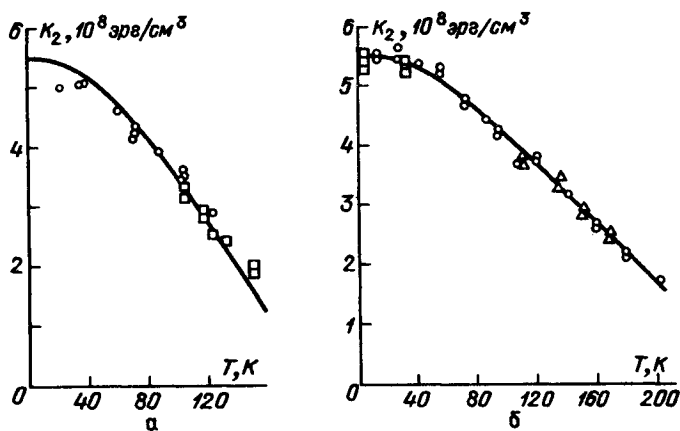


Рис. 7.1. Температурные зависимости константы одноионной анизотропии K_2 в Dy (а) и Tb (б); сплошные линии соответствуют теоретической зависимости $K_2(T) = 5,5 \cdot 10^8 \hat{I}_{3/2}^{-1} [L^{-1}(\sigma)]$ [10]

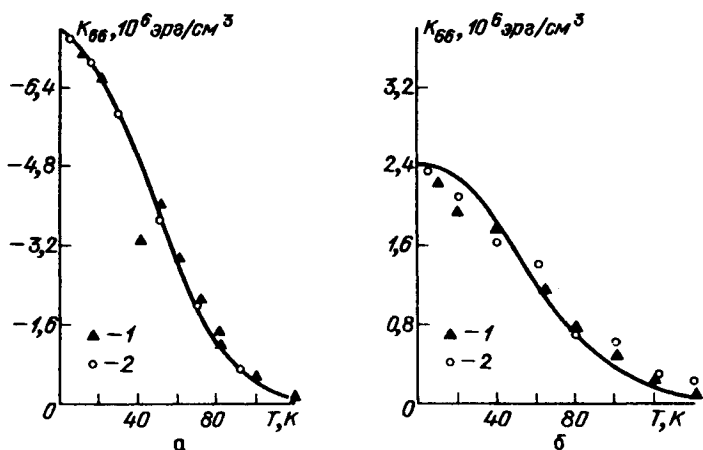


Рис. 7.2. Температурные зависимости константы анизотропии K_{66} в базисных плоскостях Dy (а) и Tb (б), полученные из измерений магнитострикции: 1 - вдоль оси a , 2 - вдоль оси b ; сплошные линии соответствуют теоретической зависимости $K_{66}(T) = K_{66}(0) \hat{\Gamma}_{1,3/2} [L^{-1}(T)]$, $K_{66}(0) = -7,6 \cdot 10^6$ и $2,42 \cdot 10^6$ эрг/см³ для Dy и Tb соответственно [10]

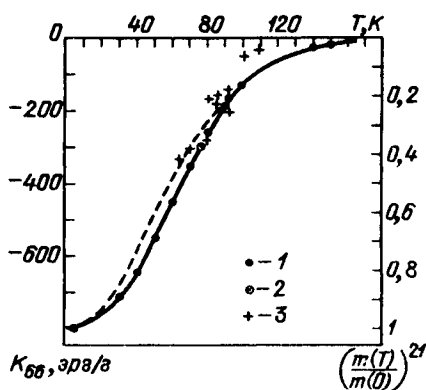


Рис. 7.3. Температурная зависимость константы анизотропии в базисной плоскости Gd: 1, 2 - по данным [18], 3 - [19], штриховая кривая - зависимость $[m(T)/m(0)]^{21}$

На рис. 7.1 приведены в качестве примера теоретические и экспериментальные температурные зависимости константы одноосной анизотропии $K_{20} \equiv K_2$ для Dy и Tb, найденные из кривых вращающего момента [10]. Рис. 7.2 иллюстрирует аналогичные температурные зависимости для константы анизотропии K_{66} в базисной плоскости Dy и Tb [10]. Видно хорошее согласие теории и эксперимента *).

При низких температурах, когда заселены только нижние энергетические уровни кристалла, из выражения (6) для $K_{lm}(T)$ следует известный закон

*) Хотя условие применимости используемого слабоанизотропного приближения для этих редкоземельных металлов не очевидно.

Акулова для температурной зависимости константы анизотропии l -го порядка [6, 15–17]

$$K_{lm}(T)/K_{lm}(0) = [m(T)/m(0)]^{l(l+1)/2}. \quad (12)$$

Отметим, что температурная зависимость констант анизотропии (12) носит весьма общий характер (при низких T) и фактически не зависит от природы магнитной анизотропии. Эта зависимость справедлива как для одноионной анизотропии, так и для анизотропии, обусловленной анизотропным обменом [6].

На рис. 7.3 приведена температурная зависимость константы анизотропии K_{66} в базисной плоскости металлического гадолиния, полученная из измерений вращающего момента в полях до 29 кЭ [18]. Зависимость $K_{66}(T)$ хорошо описывается законом $(m(T)/m(0))^{21}$ вплоть до температур $T_c/2$. Подчеркнем, однако, что закон (12) имеет место, строго говоря, только для ферромагнетиков; в случае, например, антиферромагнетика он может нарушаться [6].

ГЛАВА 8

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРУ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

В этой главе мы обсудим влияние кристаллического поля $\mathcal{H}_{кр}$ на восприимчивость и температуру упорядочения. При вычислении этих величин используется малый параметр $\mathcal{H}_{кр}/T$, и это позволяет рассмотреть с единой точки зрения и слабоанизотропные, и сильноанизотропные магнетики. Главное проявление $\mathcal{H}_{кр}$ сводится к: а) сильной анизотропии восприимчивости и, в частности, анизотропии парамагнитной температуры Кюри в законе Кюри–Вейсса, б) зависимости температуры упорядочения от величины кристаллического поля. Измерение анизотропии восприимчивости, обусловленной $\mathcal{H}_{кр}$, является одним из наиболее простых методов оценки параметров кристаллического поля.

§ 1. Магнитная восприимчивость

Кристаллическое поле приводит к значительной анизотропии восприимчивости системы и определяет качественно различный характер ее температурной зависимости вдоль разных осей кристалла, а также сильно смещает температуру Кюри.

Рассмотрим этот вопрос на примере простого одноподрешеточного редкоземельного ферромагнетика. Пренебрегая влиянием вышележащих мультиплетов, представим гамильтониан системы в виде

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_{кр}^i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} I_{ij} J_i J_j + g_J \mu_B \mathbf{H} \sum_i \mathbf{J}_i, \quad (1)$$

где

$$\mathcal{H}_{кр}^i = \sum_{k,q} B_{kq} O_k^q \quad (2)$$

— потенциал кристаллического поля i -го иона *); второе и третье слагаемые в (1) представляют собой обменное взаимодействие ионов и их взаимодействие с внешним магнитным полем \mathbf{H} соответственно.

В приближении молекулярного поля восприимчивость системы в парамагнитной области можно получить, например, из уравнений (6.2.17), проводя в них разложение по $\mathbf{H}_{эф}$ на основе термодинамической теории возмущений

$$\chi_{\alpha\alpha}^{-1} = (\chi_{\alpha\alpha}^0)^{-1} - \lambda, \quad \alpha = x, y, z, \quad (3)$$

*) Для простоты предполагается, что все кристаллографические позиции ионов эквивалентны, а кристаллическое поле имеет симметрию D_2 .

где $\lambda = 2I(0)/g_J^2 \mu_B^2$,

$$I(0) = \frac{1}{2} \sum I_{ij} = \frac{1}{2} I_z, \quad (4)$$

$$\chi_{\alpha\alpha}^0 = g_J^2 \mu_B^2 \sum_n \{ \exp(-\beta E_n) [|\langle n | J_\alpha | n \rangle|^2 / T + 2 \sum_{m \neq n} |\langle n | J_\alpha | m \rangle|^2 / (E_m - E_n)] \} \times \\ \times [\sum_n \exp(-\beta E_n)]^{-1} \quad (5)$$

— компоненты тензора восприимчивости иона в кристаллическом поле, E_n — энергетические уровни иона в кристаллическом поле.

Таким образом, согласно (3) температурная зависимость восприимчивости ферромагнетика при $T > T_C$ определяется парамагнитной восприимчивостью иона в кристаллическом поле $\chi_{\alpha\alpha}^0(T)$. Первые исследования влияния кристаллического поля на магнитную восприимчивость парамагнетиков были проведены в работах [1].

Рассмотрим высокотемпературное разложение для $\chi_{\alpha\alpha}^0(T)$. С точностью до членов, линейных по $\mathcal{H}_{кр}$, из выражения (5) имеем

$$\chi_{\alpha\alpha}^0(T) = [g_J^2 \mu_B^2 / (2J + 1)T] [\text{Sp} J_\alpha^2 - T^{-1} \text{Sp}(J_\alpha^2 \mathcal{H}_{кр})]. \quad (6)$$

Вычисляя $\text{Sp}(\dots)$, приведем выражение (6) к виду

$$\chi_{\alpha\alpha}^0(T) = \chi_0(T)(1 + \theta_\alpha/T), \quad (7)$$

где $\chi_0(T)$ — восприимчивость свободного иона, определяемая формулой Хунда

$$\chi_0(T) = g_J^2 \mu_B^2 J(J + 1) / 3T, \quad (8)$$

θ_α — вклад в парамагнитную температуру Кюри, обусловленный кристаллическим полем и связанный с его параметрами B_{2q} следующим образом *):

$$\theta_x = \frac{1}{2} \xi (B_{20} - B_{22}), \\ \theta_y = \frac{1}{2} \xi (B_{20} + B_{22}), \\ \theta_z = -\xi B_{20}, \quad \xi = \frac{1}{5} (2J - 1)(2J + 3). \quad (9)$$

Из (7) — (9) следует

$$\chi_{xx}^0 - \chi_{yy}^0 = -\chi_0 \xi B_{22} / T, \quad \chi_{zz}^0 - \chi_0 = -\chi_0 \xi B_{20} / T, \quad (10)$$

откуда видно, что разность восприимчивостей $\chi_{xx}^0 - \chi_{yy}^0$ связана с ромбическими искажениями, характеризуемыми параметром B_{22} , и $\chi_{zz}^0 - \chi_0$ — с тетрагональными, определяемыми параметром B_{20} . Заметим, что $\theta_x + \theta_y + \theta_z = 0$. Таким образом, измеряя в высокотемпературной области зависимость $\chi_{\alpha\alpha}^0 = \chi_{\alpha\alpha}^0(T)$ и определяя парамагнитные точки Кюри вдоль различных направлений кристалла, можно оценить параметры кристаллического поля B_{2q} .

*) Тот факт, что θ_α зависит только от B_{2q} , связан с линейным по $\mathcal{H}_{кр}/T$ приближением в формуле (6) для восприимчивости. В этом случае матричные элементы операторов $J_\alpha^2 O_4^q, J_\alpha^2 O_6^q$ при коэффициентах B_{4q}, B_{6q} обращаются в нуль, так как разложения соответствующих прямых произведений этих операторов $D^2 \times D^4, D^2 \times D^6$ на неприводимые представления не содержат единичного представления.

С понижением температуры поведение восприимчивости становится более сложным. В этом случае для вычисления нужно исходить из общего выражения (5), связывающего восприимчивость со спектром иона в кристаллическом поле.

Рассмотрим поведение $\chi_{\alpha\alpha}^0(T)$ на примере ионов с $J = 1$ и кристаллического поля простейшего вида *)

$$\mathcal{H}_{кр} = D \cdot z^2. \quad (11)$$

При $D > 0$ мы будем иметь анизотропию типа легкая плоскость (плоскость xy), а при $D < 0$ — анизотропию типа легкая ось (ось Oz). Энергетические уровни и волновые функции иона в кристаллическом поле (11) равны

$$\begin{aligned} E_0 &= 0, & \psi_0 &= |J = 1, M_J = 0\rangle, \\ E_{\pm 1} &= D, & \psi_{\pm 1} &= |J = 1, M_J = \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

Вычисляя далее компоненты восприимчивости по формуле (5), получим

$$\chi_{zz}^0 = 2g_J^2 \mu_B^2 / T [2 + \exp(DT^{-1})], \quad (13)$$

$$\chi_{\perp}^0 = 2g_J^2 \mu_B^2 [\exp(DT^{-1}) - 1] / \{D [2 + \exp(DT^{-1})]\}. \quad (14)$$

На рис. 8.1 приведены температурные зависимости компонент восприимчивости χ_{zz}^0 и χ_{\perp}^0 , иллюстрирующие сильный рост анизотропии восприимчивости с понижением температуры. При высоких температурах ($T \gg |D|$) восприимчивость является изотропной

$$\chi_{\alpha\alpha}^0 = 2g_J^2 \mu_B^2 / 3T.$$

С понижением температуры в случае $D < 0$ восприимчивость вдоль легкой оси растет как $1/T$ и при $T \ll D$ соответствует восприимчивости двухуровневой системы (изинговский случай). При этом восприимчивость вдоль направления, перпендикулярного легкой оси, имеющая ванфлековское происхождение**), стремится с понижением температуры к постоянному значению

$$\chi_{\perp}^0 = g_J^2 \mu_B^2 / |D|.$$

В случае $D > 0$, когда основное состояние системы — синглет, восприимчивость в легкой плоскости имеет также ванфлековское происхождение и стремится с понижением температуры к постоянному значению $2g_J^2 \mu_B^2 / D$. Восприимчивость же χ_{zz}^0 , которая в данном случае связана только с заселенностью возбужденных состояний $|\pm 1\rangle$, имеет аномалию типа Шоттки и стремится к нулю с понижением температуры (рис. 8.1, б).

Приведем некоторые примеры. Наиболее отчетливо влияние кристаллического поля на восприимчивость можно проследить в тех магнетиках, в которых величина обменного (дипольного) взаимодействия редкоземельных ионов мала по сравнению с кристаллическим полем. К ним, например, относятся редкоземельные ортоалюминаты ($RAIO_3$), ортокобальтаты

*) Для кристаллического поля рассматриваемого вида поведение системы при $J > 1$ качественно не отличается от случая $J = 1$.

**) Эта восприимчивость связана с примешиванием возбужденных состояний к основному при наложении внешнего магнитного поля.

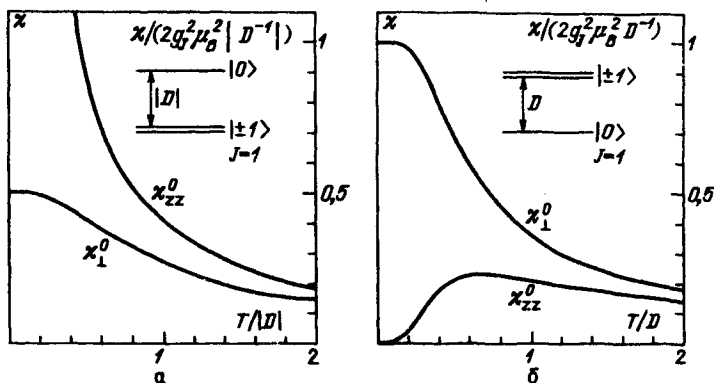


Рис. 8.1. Температурная зависимость восприимчивости парамагнетика при различных знаках параметра D кристаллического поля: а - $D < 0$ (легкая ось), б - $D > 0$ (легкая плоскость)

(RCoO_3), кристаллические соли этилсульфатов и трихлориды редкоземельных элементов. В них расщепление энергетических уровней редкоземельных ионов в кристаллическом поле составляет $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$, что значительно превышает величины обменных, дипольных и других взаимодействий, определяющих температуру магнитного упорядочения ($T_N, T_C \sim 1-5 \text{ К}$). Поэтому в широком интервале температур указанные соединения являются парамагнетиками, обладающими, как правило, сильной анизотропией восприимчивости.

На рис. 8.2 приведена температурная зависимость обратной восприимчивости GdAlO_3 - антиферромагнетика ромбической симметрии (пространственная группа D_{2h}^{16}) с $T_N = 3,8 \text{ К}$ [2]. В нем редкоземельные ионы находятся в кристаллическом поле симметрии C_2 и занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, различающиеся ориентацией локальных осей в плоскости ab . Как видно из рис. 8.2, при низких температурах максимальная восприимчивость GdAlO_3 наблюдается в плоскости ab ,

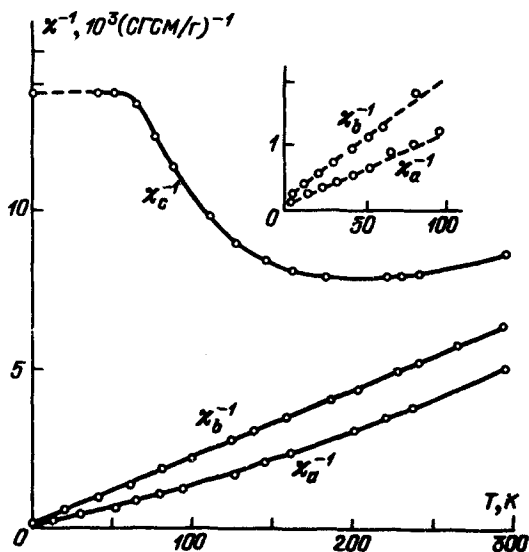


Рис. 8.2. Температурная зависимость обратной восприимчивости, измеренной при $H = 15,3 \text{ кЭ}$, ортоалюмината тербия вдоль кристаллографических осей a, b, c [2]

оставаясь в ней сильно анизотропной ($\chi_a > \chi_b$), а восприимчивость вдоль оси c существенно меньше $\chi_{a,b}$ и имеет ванфлековский характер.

Такое поведение восприимчивости $TbAlO_3$ свидетельствует о том, что основным состоянием иона Tb^{3+} в кристаллическом поле является квазидублет, волновые функции которого относятся к двум различным представлениям точечной группы C_5 : $|A_1\rangle$ и $|A_2\rangle$, что хорошо согласуется с оптическими исследованиями $TbAlO_3$ [3]. Это позволяет рассматривать ион Tb^{3+} в $TbAlO_3$ при низких температурах как изинговский с осью анизотропии, лежащей в плоскости ab под углом $\pm\alpha_0$ к оси a (знаки "±" относятся к двум кристаллографически неэквивалентным позициям). В этой области температур восприимчивость $TbAlO_3$ может быть представлена в виде

$$\chi_{a,b} = Nm_{a,b}^2 / (T + \theta) + \chi_{a,b}^{B\Phi}, \quad \chi_c = \chi_c^{B\Phi},$$

где $m_a = g_J \mu_B | \langle A_1 | J_x | A_2 \rangle | \equiv \mu \cos \alpha_0$, $m_b = g_J \mu_B | \langle A_1 | J_y | A_2 \rangle | \equiv \mu \sin \alpha_0$. $\mu = 9 \mu_B$, $\alpha_0 = 30^\circ$; $\theta = 5 K$ — парамагнитная температура Кюри, обусловленная R-R-взаимодействием; $\chi_{a,b,c}^{B\Phi}$ — ванфлековский вклад в восприимчивость $TbAlO_3$. Сильная одноионная анизотропия обуславливает наличие в $TbAlO_3$ при $T < T_N$ метамагнитных фазовых переходов во внешнем магнитном поле [2] (см. гл. 9).

§ 2. Температура магнитного упорядочения

Рассмотрим теперь зависимость температуры Кюри от величины кристаллического поля. Для выяснения качественной стороны этой зависимости ограничимся, как и ранее, кристаллическим полем вида (8.1.11) и $J = 1$. Учитывая, что в точке перехода соответствующая компонента восприимчивости системы, характеризующая ее устойчивость, обращается в нуль, получим для определения T_C следующее уравнение:

$$\chi_{\alpha\alpha}^{-1}(T_C) = [\chi_{\alpha\alpha}^0(T_C) \Gamma^{-1} - 2I(0)/g_J^2 \mu_B^2] = 0. \quad (1)$$

При этом в силу анизотропии восприимчивости температура Кюри будет также анизотропной, т.е. значения T_C при упорядочении вдоль разных осей кристалла будут различны. Очевидно, что реальное упорядочение будет происходить вдоль той оси кристалла (легкая ось), которой соответствует большее значение T_C^* .

Таким образом, при $D < 0$ упорядочение будет происходить вдоль легкой оси Oz . Подставляя в (1) значение χ_{zz}^0 из (8.1.13), получим для T_C следующее уравнение:

$$T_C = 4I(0) / [2 + \exp(-|D| T_C^{-1})]. \quad (2)$$

При $D > 0$ легкая ось лежит в плоскости xy , и температура Кюри, определяемая из условия (1), в котором χ_{\perp}^0 определяется (8.1.14), равна

$$T_C = D \ln^{-1} [(4I(0) + 2D) / (4I(0) - D)]. \quad (3)$$

*) Анизотропия T_C может реально проявиться в индуцированных внешним магнитным полем ориентационных фазовых переходах. Внешнее магнитное поле, направленное вдоль трудной оси, вызывает переориентацию намагниченности к этой оси. При этом соответствующее пороговое поле определяется анизотропией температур упорядочения. Такие переходы вблизи T_C исследовались, например, в $Tb_{1-x}Gd_x$ [16].

В данном случае существует критическое значение параметра кристаллического поля

$$D_0 = 4I(0), \quad (4)$$

при котором T_C обращается в нуль. Это связано с синглетным характером основного состояния иона при $D > 0$, в силу чего упорядочение происходит только за счет взаимодействия основного состояния с возбужденными состояниями иона. При $D > D_0$ это взаимодействие становится недостаточ-

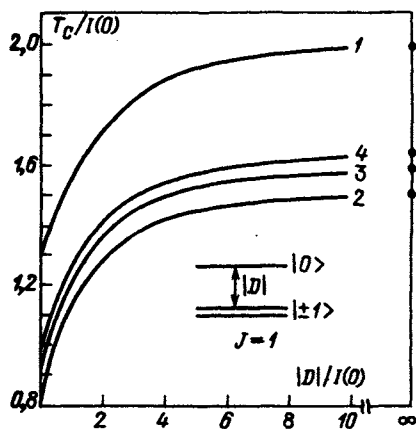


Рис. 8.3

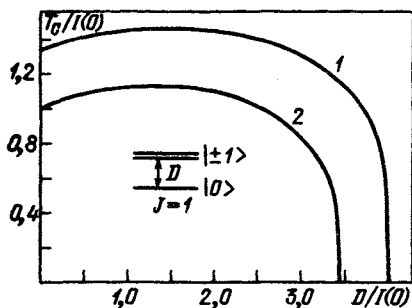


Рис. 8.4

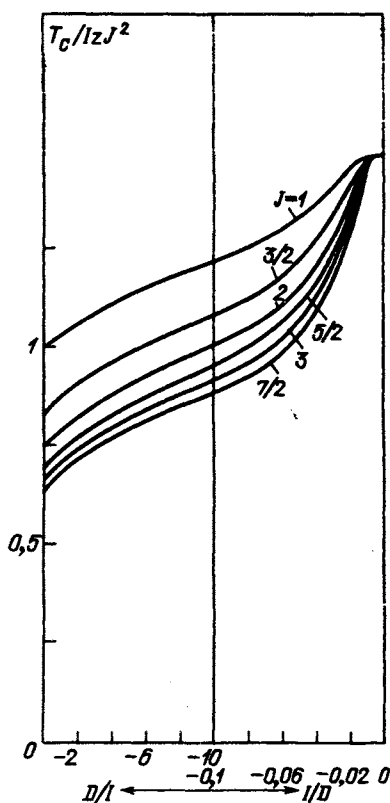


Рис. 8.5

Рис. 8.3. Зависимость температуры точки Кюри T_C гейзенберговского ферромагнетика от D кристаллического поля для анизотропии типа легкая ось ($D < 0$): 1 – теория молекулярного поля; 2, 3, 4 – метод высокотемпературного разложения соответственно для простой кубической, ОЦК- и ГЦК-решетки [14]

Рис. 8.4. Зависимость температуры точки Кюри T_C гейзенберговского ферромагнетика от D кристаллического поля для анизотропии типа легкая плоскость ($D > 0$): 1 – теория молекулярного поля, 2 – метод высокотемпературного разложения для ГЦК-решетки [15]

Рис. 8.5. Зависимость температуры точки Кюри T_C гейзенберговского ферромагнетика от D кристаллического поля для анизотропии типа легкая ось, рассчитанная в рамках корреляционной теории молекулярного поля при различных значениях J [16]

ным для создания магнитного порядка в системе (более подробно вопрос синглетного магнетизма рассматривается в гл. 10).

На рис. 8.3 и 8.4 приведены зависимости T_C от параметра кристаллического поля D для $D < 0$ и $D > 0$ соответственно.

Рассмотренное выше в приближении молекулярного поля влияние кристаллического поля на температуру Кюри T_C не учитывает значительного роста флуктуаций вблизи T_C и поэтому может претендовать только на качественное описание зависимости $T_C = T_C(D)$.

В ряде работ [4–10] для вычисления зависимости T_C от кристаллического поля простейшего вида DJ_2^2 ($D < 0$) использовался метод функций Грина в его различных модификациях, который позволяет уточнить значения T_C . Наиболее последовательная схема построения самосогласованной системы функций Грина и соответствующая диаграммная техника при наличии кристаллического поля были развиты в работе [11].

Этот подход позволил вычислить температуру перехода $T_C(D)$, отличающуюся в обоих пределах ($D \rightarrow 0$ и $D \rightarrow -\infty$) всего на несколько процентов от значений T_C , полученных для изотропного гейзенберговского ферромагнетика и изинговского ферромагнетика методом высокотемпературного разложения.

В работе [12] на основе диаграммной техники [13] разработан метод высокотемпературного разложения для свободной энергии при наличии кристаллического поля. Этот метод был использован для вычисления восприимчивости и температуры Кюри T_C одноосного [12] и легкоплоскостного [13] ферромагнетика в случае $J = 1$ для кристаллического поля вида (8.1.11) (рис. 8.3 и 8.4).

Следует отметить, что в методе высокотемпературного разложения, как и в методе функций Грина, с ростом величины J значительно возрастает объем необходимых вычислений, и поэтому в большинстве расчетов этими методами ограничиваются, как правило, значением $J = 1$.

В работе [14] для исследования влияния кристаллического поля на температуру Кюри T_C для значений J от 1 до $7/2$ была использована корреляционная теория молекулярного поля [15]. В этой теории обобщается обычное приближение локального молекулярного поля и учитываются межспиновые корреляции, позволяющие удовлетворить в этой теории флуктуационно-диссипационной теореме. Точность вычисления T_C в рамках корреляционной теории молекулярного поля составляет несколько процентов*) и, конечно, уступает методу высокотемпературного разложения.

Однако весьма важным преимуществом этой теории является возможность расчета T_C для больших значений J и более сложного, чем (8.1.11), вида потенциала кристаллического поля особого усложнения вычислительной процедуры.

На рис. 8.5 в качестве примера приведены зависимости $T_C = T_C(D)$ для кубической гранецентрированной решетки, рассчитанные при различных J , в рамках корреляционной теории молекулярного поля [14].

*) Максимальное расхождение T_C имеет место для $J = 1$ в пределе $D \rightarrow -\infty$ в случае простой кубической решетки и составляет 12%.

**СИЛЬНОАНИЗОТРОПНЫЕ (ИЗИНГОВСКИЕ) МАГНЕТИКИ.
МЕТАМАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

Приближение, использованное в гл. 7, согласно которому расщепление основного мультиплета редкоземельного иона в кристаллическом поле значительно меньше обменного расщепления, часто не выполняется. В этих случаях нельзя использовать формулу (7.1.7) для термодинамического потенциала, т.е. разложение его в ряд по сферическим гармоникам является неэффективным. В лучшем случае для достижения необходимой точности нужно использовать большое число членов ряда, в иных же ситуациях возможность представления термодинамического потенциала в виде такого ряда сомнительна.

Поэтому при вычислении термодинамического потенциала в подобных случаях следует исходить из общей постановки задачи, которая сводится к диагонализации матрицы полного гамильтониана, включающего в себя гамильтониан кристаллического поля, обменный и зеемановский гамильтонианы, с последующим вычислением статистической суммы в соответствующем приближении.

Решение такой задачи требует привлечения численных методов. Для выяснения качественной стороны дела мы рассмотрим некоторые предельные частные случаи, которые удастся исследовать аналитически.

Для описания некоторых редкоземельных ионов в кристаллическом поле часто с успехом используют изинговское приближение, согласно которому магнитный момент иона может быть направлен только вдоль некоторой оси кристалла. Свойства таких ионов и некоторые конкретные примеры рассмотрены в § 3.4.

В данной главе будут рассмотрены термодинамические свойства систем, состоящих из изинговских редкоземельных ионов, на примерах одно- и многоподрешеточного ферромагнетика, а также двух- и многоподрешеточных антиферромагнетиков. Характерной особенностью последних является наличие в них метамагнитных фазовых переходов, т.е. переходов по полю из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное. Такие переходы впервые были исследованы Л.Д. Ландау [1] и Неелем [2]. Они наблюдаются во многих редкоземельных магнетиках и интенсивно исследуются как теоретически, так и экспериментально. Ниже будут рассмотрены простые модели, описывающие эти переходы, и соответствующие магнитные фазовые диаграммы.

Обсудим коротко вопрос о применимости используемого приближения молекулярного поля. Современные теории фазовых переходов (высоко-

температурное разложение [3], метод ренормгруппы [4, 5]) показывают, что приближение молекулярного поля позволяет, как правило, достаточно хорошо описывать качественное поведение магнетика (например, в фазовой диаграмме, род перехода), но, с другой стороны, оно часто приводит к неверным результатам при описании критических явлений, в частности критических экспонент. Предпринятые в последнее время исследования фазовых переходов в метамагнетиках с использованием высокотемпературного разложения [6–8] и метода ренормгруппы [9, 10] показали, что общая топология фазовой диаграммы, предсказываемая теорией молекулярного поля, является правильной. Важно также то, что при $T \rightarrow 0$ теория молекулярного поля для метамагнетика дает точные результаты, которые могут быть использованы для определения констант обменного взаимодействия и g -факторов магнитных ионов.

§ 1. Изинговский ферромагнетик

В этом параграфе мы рассмотрим магнитные свойства простейшего ферромагнетика, который описывается моделью Изинга, и приведем примеры таких магнетиков. Будет проанализирована также более сложная модель анизотропного ферромагнетика, в рамках которой модели изинговского и слабоанизотропного ферромагнетиков получаются как два предельных случая.

Рассмотрим систему однотипных изинговских ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки. Гамильтониан такой системы

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_{\text{кр}}^i + \mu_B g_J H \sum_i J_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} I_{ij} J_i J_j, \quad (1)$$

где $\mathcal{H}_{\text{кр}}^i$ — оператор кристаллического поля, действующего на i -й ион, J_i — оператор полного углового момента i -го иона, H — внешнее магнитное поле.

Для вычисления термодинамического потенциала неравновесного состояния будем следовать методу, изложенному в § 6.2.

В случае одноподрешеточного ферромагнетика параметром порядка является вектор магнитного момента

$$m = -g_J \mu_B \langle J_i \rangle \quad (2)$$

(в расчете на 1 ион). Введем гамильтониан

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} + g_J \mu_B h' \sum_i J_i = \sum_i \mathcal{H}_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} I_{ij} (J_i - \langle J_i \rangle) (J_j - \langle J_j \rangle), \quad (3)$$

который учитывает взаимодействие магнитного момента системы со вспомогательным полем h' , выводящим m из состояния равновесия, где

$$\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_{\text{кр}}^i + g_J \mu_B J_i h + \frac{1}{2} \lambda m^2, \quad (4)$$

$$h = H + \lambda m + h', \quad (5)$$

$$\lambda = (g_J \mu_B)^{-2} \sum_j I_{1j} = (g_J \mu_B)^{-2} I_z. \quad (6)$$

Далее необходимо вычислить энергетический спектр гамильтониана \mathcal{H}_i . Наиболее сильным взаимодействием в нем является потенциал кристаллического поля. Нас будет интересовать ситуация, когда основное состояние

редкоземельного иона в кристаллическом поле представляет собой или кramerсовский дублет с сильно анизотропным g -фактором, или квазидублет (для некрамеровских ионов), которые отделены достаточно большим энергетическим интервалом от вышележащих уровней E_i . В этом случае при низких температурах ($T \ll E_i$), согласно изложенному в § 3.4, редкоземельный ион ведет себя как изинговский, т.е. его магнитный момент направлен только вдоль (или против) определенной оси кристалла. Пусть изинговская ось совпадает с z -осью кристалла. Тогда для двух нижних энергетических уровней редкоземельного иона, определяемых гамилтонианом (4), имеем

$$E_\nu = E_0 + \frac{1}{2} \lambda m^2 - \frac{1}{2} \chi_{\text{ВФ}} h_\perp^2 - \mu_z h_z \nu, \quad (7)$$

где $\nu = \pm 1$, μ_z — магнитный момент вдоль изинговской оси при $T = 0$, определяемый соответствующими матричными элементами оператора J (см. § 3.4), E_0 — энергия нижнего дублета иона в кристаллическом поле, слагаемое $\chi_{\text{ВФ}} h_\perp^2/2$ учитывает взаимодействие двухуровневой системы, соответствующей рассматриваемому изинговскому иону, с остальными уровнями мультиплета.

Неравновесный термодинамический потенциал $\Phi(m)$ определяется следующими выражениями (см. (6.1.13), (6.1.14)):

$$\Phi(m) = F(m, h') + m h', \quad (8)$$

$$F(m, h') = E_0 + \frac{1}{2} \lambda m^2 - \frac{1}{2} \chi_{\text{ВФ}} h_\perp^2 - T \ln [2 \text{ch}(\mu_z h_z T^{-1})], \quad (9)$$

$$m = -\partial F / \partial h'. \quad (10)$$

Соотношение (10) позволяет выразить компоненты вспомогательного поля h' или поля h , определяемого выражением (5), через неравновесный магнитный момент m :

$$h_\perp = m_\perp / \chi_{\text{ВФ}}, \quad h_z = (T / \mu_z) \text{arth}(m_z / \mu_z). \quad (11)$$

Подставляя в (8) значения h_\perp и h_z из (11), получим искомый термодинамический потенциал

$$\Phi(m) = E_0 - m H - \frac{1}{2} \lambda m^2 + \frac{1}{2} m_\perp^2 / \chi_{\text{ВФ}} - TS(m_z / \mu_z), \quad (12)$$

где

$$S(\sigma) = \ln 2 - \int_0^\sigma \text{arth} \sigma d\sigma = \ln 2 - \frac{1}{2} (1 + \sigma) \ln(1 + \sigma) - \frac{1}{2} (1 - \sigma) \ln(1 - \sigma) \quad (13)$$

— энтропия двухуровневой системы.

Положим $m_z = m \cos \theta$, $m_\perp = m \sin \theta$ и запишем $\Phi(m)$ в виде

$$\Phi(m, \theta) = E_0 - \frac{1}{2} \lambda m^2 - m H + \frac{1}{2} (m^2 / \chi_{\text{ВФ}}) \sin^2 \theta - TS [(m / \mu_z) \cos \theta]. \quad (14)$$

Из этого выражения видно, что наблюдаемая на опыте магнитная анизотропия при конечной температуре включает в себя не только "естественную" кристаллографическую анизотропию $\frac{1}{2} (m^2 / \chi_{\text{ВФ}}) \sin^2 \theta$, но и сильноанизотропный энтропийный член $-TS [(m / \mu_z) \cos \theta]$. Этот вывод является

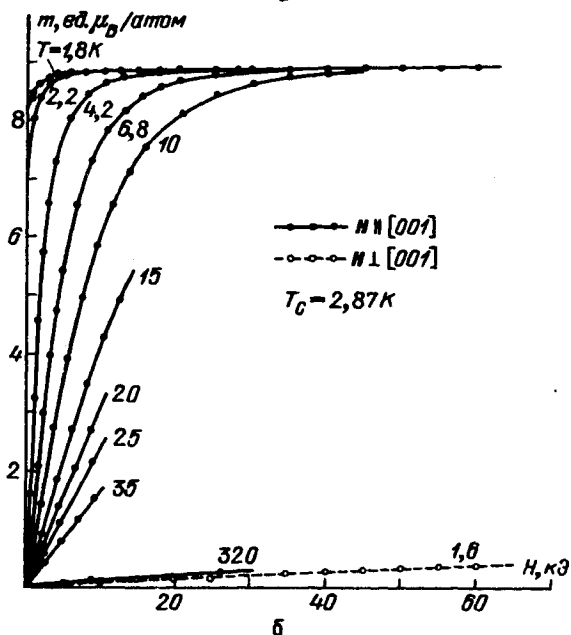
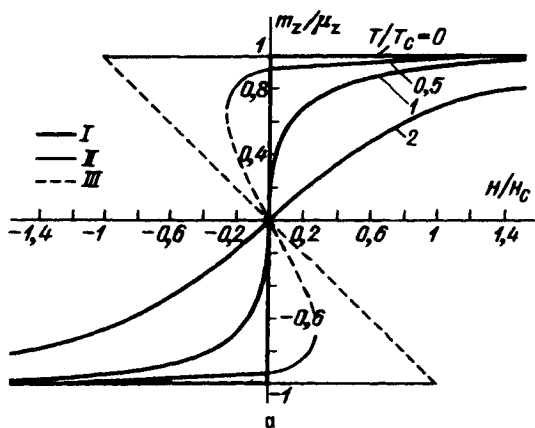


Рис. 9.1. Кривые намагничивания изинговского ферромагнетика: *a* – теоретические кривые (*I* – абсолютно устойчивые, *II* – метастабильные, *III* – неустойчивые состояния), *б* – экспериментальные кривые для LiTbF_4 [14]

достаточно общим для сильноанизотропных магнетиков, и мы с такой ситуацией в дальнейшем будем неоднократно встречаться.

Рассмотрим теперь некоторые свойства изинговского ферромагнетика. Минимизируя термодинамический потенциал, определяемый выражением (12), по m , получим

$$m_{\perp} = \chi_{\text{вф}} H_{\perp} (1 - \lambda \chi_{\text{вф}})^{-1}, \quad (15)$$

$$m_z = \mu_z \text{th} [\mu_z (H_z + \lambda m_z) T^{-1}]. \quad (16)$$

Эти соотношения представляют собой уравнения состояния рассматриваемой системы. Из выражения (15) следует, что в поперечном магнитном поле система ведет себя как идеальный парамагнетик. Причем из условия устойчивости этого решения $\partial^2 \Phi / \partial m_1^2 > 0$ следует

$$\chi_{\text{вФ}} \lambda < 1,$$

что фактически означает малость отношения энергии обменного взаимодействия к энергии ближайших возбужденных энергетических уровней E_1 иона в кристаллическом поле

$$\lambda \chi_{\text{вФ}} \approx \lambda g_J^2 \mu_B^2 |\langle \psi_0 | J_{x,y} | \psi_1 \rangle|^2 (E_1 - E_0)^{-1} < 1, \quad (17)$$

где ψ_0 и ψ_1 — волновые функции соответственно основного и возбужденного уровней иона в кристаллическом поле.

Соотношение (16) дает возможность непосредственно рассчитать кривые намагничивания $m_z = m_z(H_z, T)$ в поле, лежащем вдоль изинговской оси. Эти кривые приведены на рис. 9.1, а. Они показывают, что в системе возможны две устойчивые ферромагнитные фазы, в одной из которых $m_z = m_z^+ > 0$ (фаза F^+), а в другой $m_z = m_z^- < 0$ (фаза F^-). Определим области устойчивости этих фаз. Из условия $\partial^2 \Phi / \partial m_z^2 = 0$ получаем значение магнитного момента в точке потери устойчивости

$$m_z^2 = \mu_z^2 (1 - T/T_C), \quad (18)$$

где $T_C = \lambda \mu_z^2$ — температура Кюри системы. Подставляя (18) в (16), находим уравнения линий потери устойчивости фаз на плоскости $H_z - T$

$$H_0^{\pm}(T) = \pm [-H_C(1 - T/T_C)^{1/2} + T\mu_z^{-1} \operatorname{arth}(1 - T/T_C)^{1/2}], \quad (19)$$

где $H_C = T_C \mu_z^{-1}$; знаки "+" и "-" относятся к фазам F^+ и F^- соответственно.

На рис. 9.2, а приведена фазовая $H_z - T$ -диаграмма изинговского ферромагнетика (сплошные линии). Поскольку при $H_z = 0$ фазы F^{\pm} энергетически

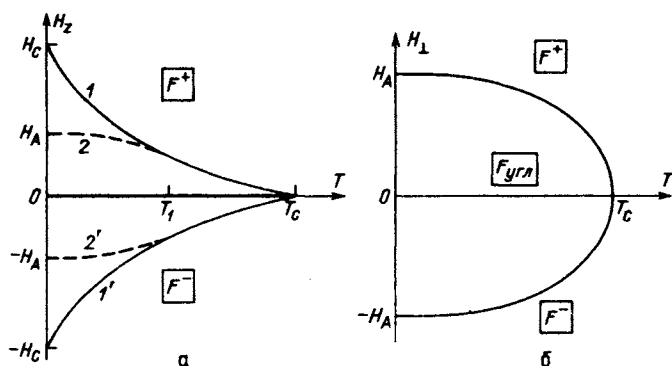


Рис. 9.2. Фазовые $H - T$ -диаграммы анизотропного ферромагнетика при $\mu_z > \mu_{\perp}$: а — $H \parallel z$; $0T_C$ — линия фазового перехода 1-го рода между фазами F^+ и F^- ; 1, 1' — линии потери устойчивости соответственно фаз F^- и F^+ в изинговском пределе $\mu_{\perp} = 0$, а 2 и 2' — то же, при $\mu_{\perp} \neq 0$; б — $H \perp z$; $\pm H_A T_C$ — линии ориентационного фазового перехода 2-го рода

эквивалентны и существуют только в области температур $T < T_C$ (т.е. $m_z \neq 0$), то линия OT_C на фазовой диаграмме есть линия фазового перехода 1-го рода между рассматриваемыми фазами. Причем точка Кюри T_C , где сливаются линии потери устойчивости фаз I и I' с линией фазового перехода OT_C , есть критическая точка, выше которой различие между фазами F^{\pm} исчезает. Таким образом, выше точки Кюри система переходит в парамагнитное состояние и перемагничивание кристалла в этом случае происходит без гистерезиса (рис. 9.1, а).

При $T < T_C$ перемагничивание системы во внешнем магнитном поле происходит с гистерезисом (рис. 9.1, а), ширина которого равна $\Delta H = H_0^- - -H_0^+$ и достигает максимального значения $\Delta H_0 = 2H_C = 2T_C/\mu_z$ при $T = 0$. Интересно сравнить рассмотренные кривые намагничивания, фазовые диаграммы изинговского ферромагнетика с аналогичными характеристиками слабоанизотропного ферромагнетика и проследить их переход друг в друга. Такое сравнение можно наглядно провести в рамках изложенной ниже модели анизотропного ферромагнетика, состоящего из редкоземельных ионов, основное состояние которых в кристаллическом поле есть дублет с анизотропным g -фактором.

Анизотропный ферромагнетик. Для простоты рассмотрим случай одноосного кристалла с осью симметрии вдоль оси z . Компоненты g -фактора редкоземельного иона вдоль и перпендикулярно оси z обозначим соответственно g_z и g_{\perp} . Тогда, используя тот же подход, что и ранее, и опуская ванфлековские слагаемые, можно получить следующий термодинамический потенциал анизотропного ферромагнетика*):

$$\Phi(m) = E_0 - \frac{1}{2} \lambda m^2 - mH - TS \{ [(m_z/\mu_z)^2 + (m_{\perp}/\mu_{\perp})^2]^{1/2} \} \quad (20a)$$

или в переменных σ и χ ($m_z = \mu_z \sigma \cos \chi$, $m_{\perp} = \mu_{\perp} \sigma \sin \chi$)

$$\begin{aligned} \Phi(\sigma, \chi) = & E_0 - \frac{1}{2} \sigma^2 (T_0 + K_A \cos 2\chi) - \\ & - \sigma (\mu_z H_z \cos \chi + \mu_{\perp} H_{\perp} \sin \chi) - TS(\sigma), \end{aligned} \quad (20b)$$

где $T_0 = \lambda(\mu_1^2 + \mu_2^2)/2$, $K_A = \lambda(\mu_z^2 - \mu_{\perp}^2)/2$, $\mu_{z,\perp} = \mu_B g_{z,\perp}/2$ — магнитные моменты насыщения вдоль оси симметрии и перпендикулярно ей. Величины T_0 и K_A представляют соответственно обменную изотропную энергию и энергию анизотропии. При $\mu_{\perp} \ll \mu_z$ ($T_0 \sim K_A$) мы имеем случай изинговского ферромагнетика, а при $\mu_{\perp} \sim \mu_z$ ($T_0 \gg K_A$) — слабоанизотропного ферромагнетика. При высоких температурах ($T \gg T_0, \mu_{\perp,z} H$), когда система парамагнитна, $m = \hat{\chi} H$, $\Phi = E_0 - \frac{1}{2} H \hat{\chi} H$, где восприимчивости $\chi_{\perp,z} = \mu_{\perp,z}^2 / (T - T_{\perp,z})$, $T_{\perp,z} = \lambda \mu_{\perp,z}^2$. Точка Кюри системы $T_C = \max(T_{\perp}, T_z)$. Пусть для определенности $\mu_z > \mu_{\perp}$, т.е. легкая ось ферромагнетика совпадает с осью z . Рассмотрим фазовые диаграммы в магнитном поле и другие характеристики системы.

1. $H \parallel z$. В этом случае поведение системы будет практически таким же, как и в рассмотренном выше изинговском ферромагнетике. Отличие

*) Здесь для простоты мы рассматриваем изотропный обмен между магнитными ионами. Учет анизотропии этого обмена осуществляется в (20) заменой $\lambda m^2 \rightarrow \lambda_z m_z^2 + \lambda_{\perp} m_{\perp}^2$.

состоит только в том, что при низких температурах ($0 < T < T_1$) поля потери устойчивости $H_0^\pm(T)$ соответственно фаз F^\pm ($\chi = 0, \pi$) будут определяться из соотношения

$$T = H_0 \lambda \mu_z \mu_1 / 2K_A \operatorname{arth}(\mu_z H_0 / 2K_A), \quad (21)$$

а при $T_1 < T < T_C$ – по-прежнему формулой (19). Здесь T_1 определяется из уравнения

$$\lambda \mu_1^2 (1 - T_1 / \lambda \mu_1^2)^{1/2} = T_1 \operatorname{arth}(1 - T_1 / T_C)^{1/2}. \quad (22)$$

При $\mu_1 \rightarrow 0$ $T_1 \rightarrow 0$, а при $\mu_1 \rightarrow \mu_z$ $T_1 \rightarrow T_C$. Зависимость $H_0^\pm(T)$ для данного случая показана на рис. 9.2, а штриховыми линиями. Таким образом, при $T < T_1$ ширина гистерезиса $\Delta H = 2|H_0^\pm|$ в анизотропном ферромагнетике ($\mu_1 \neq 0$) меньше, чем в изинговском ($\mu_1 = 0$). Например, при $T = 0$ в изинговском ферромагнетике $\Delta H = 2T_C / \mu_z = 2\lambda \mu_z$, т.е. ширина гистерезиса определяется обменным взаимодействием, а в анизотропном $\Delta H = 2H_A \equiv 4K_A / \mu_z$, т.е. определяется эффективной энергией анизотропии K_A , которая в данной модели обусловлена анизотропией g -фактора.

2. $H_1 \perp z$. В этом случае при $|H_\perp| < H_1(T)$ в системе реализуется угловая фаза ($F_{\text{угл}}$), в которой $\sin \chi = \mu_1 H_\perp / 2\sigma K_A$, $\sigma = \operatorname{th}(\sigma T_C / T)$, а при $|H_\perp| > H_1(T)$ – коллинеарные фазы (F^\pm), в которых $\chi = \pm \pi/2$, $\sigma = \operatorname{th}[(\sigma T_1 + \mu_1 H_1) / T]$. В поле $|H_\perp| = H_1(T)$, которое определяется из уравнения (21), между фазами F^\pm и $F_{\text{угл}}$ происходит ориентационный фазовый переход 2-го рода. На рис. 9.2, б приведена соответствующая фазовая $H_\perp - T$ -диаграмма.

Рассмотрим теперь фазовые диаграммы анизотропного ферромагнетика на плоскости $H_\perp - H_z$. Ограничимся случаем достаточно низких температур. Тогда $\sigma \approx 1$ и из уравнений $\partial \Phi / \partial \chi = 0$, $\partial^2 \Phi / \partial \chi^2 = 0$ можно получить следующее уравнение линий потери устойчивости соответствующих угловых фаз (рис. 9.3):

$$(H_z / H_z^0)^{2/3} + (H_\perp / H_\perp^0)^{2/3} = 1, \quad (23)$$

где $H_z^0 = 2K_A / \mu_z$, $H_\perp^0 = 2K_A / \mu_1$. При $H_z = 0$ в интервале $-H_\perp^0 < H_\perp < H_\perp^0$ происходит ориентационный фазовый переход между угловыми фазами.

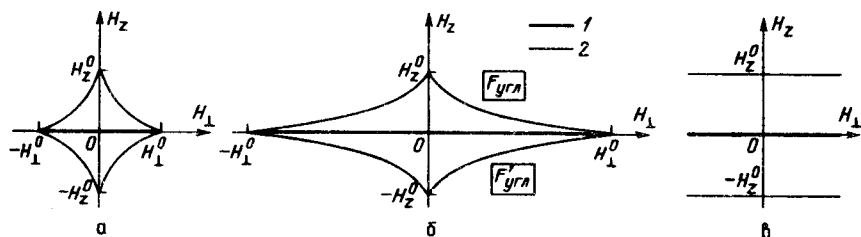


Рис. 9.3. Фазовые $H_\perp - H_z$ -диаграммы анизотропного ферромагнетика при различных соотношениях между μ_z и μ_1 : а – $\mu_z \geq \mu_1$ (слабоанизотропный ферромагнетик), б – $\mu_z > \mu_1$ (сильноанизотропный ферромагнетик), в – $\mu_1 = 0$ (изинговский ферромагнетик). 1 – линия фазового перехода 1-го рода, 2 – линия потери устойчивости

Точки $(\pm H_1^0, 0)$ являются критическими точками, в которых заканчивается линия перехода. Фазовая $H_1 - H_2$ -диаграмма наглядно иллюстрирует различие между слабоанизотропным и изинговским ферромагнетиками. Видно, что с ростом энергии анизотропии (в данном случае анизотропии g -фактора) астроида, описывающая линии потери устойчивости первого из них (рис. 9.3, а), вырождается в две прямые, параллельные оси OH_1 для второго (рис. 9.3, в).

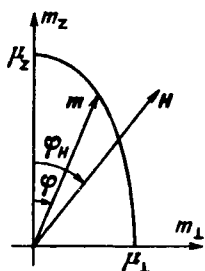


Рис. 9.4. Зависимость магнитного момента анизотропного ферромагнетика от его ориентации в кристалле ($T \ll T_C$)

Характерной особенностью анизотропного ферромагнетика является сильная зависимость длины результирующего магнитного момента m от его ориентации относительно осей кристалла (рис. 9.4). Так, при низких T ($T \ll T_C$)

$$m(\varphi) = \mu_z \mu_1 (\mu_1^2 \cos^2 \varphi + \mu_z^2 \sin^2 \varphi)^{-1/2}, \quad (24)$$

где $\operatorname{tg} \varphi = m_{\perp} / m_z$. Отметим также, что в силу анизотропии g -фактора равновесная ориентация магнитного момента даже в очень сильном магнитном поле не будет совпадать с направлением H (рис. 9.4). Так, при $H \mu_{\perp, z} \gg K_A$ $\operatorname{tg} \varphi = (\mu_1 / \mu_z)^2 \operatorname{tg} \varphi_H$.

Примерами рассмотренных выше изинговских (анизотропных) ферромагнетиков являются некоторые редкоземельные гидроксиды $R(\text{OH})_3$ и редкоземельные литиевые фториды LiRF_4 . Пространственная группа редкоземельных гидроксидов — $P63/m$, а локальная симметрия окружения в позициях редкоземельных ионов — C_{3h} , а для LiRF_4 , имеющих тетрагональную структуру типа шеелита, соответственно — $I4_1/a$ и S_4 . Исследования магнитных свойств $\text{Tb}(\text{OH})_3$, $\text{Dy}(\text{OH})_3$, $\text{Ho}(\text{OH})_3$ показали, что они упорядочиваются ферромагнитно при температурах соответственно 3,7, 3,5 и 2,5 К [11]. Из них наиболее типичным изинговским ферромагнетиком является $\text{Tb}(\text{OH})_3$, в котором основное состояние иона Tb^{3+} в кристаллическом поле представляет собой два близко расположенных синглета с волновыми функциями $0,706(|6\rangle - |-6\rangle)$ и $0,706(|6\rangle + |-6\rangle) + 0,044|0\rangle$ и отделенных от возбужденных уровней большим энергетическим интервалом [12].

Из редкоземельных литиевых фторидов изинговскими ферромагнетиками являются LiTbF_4 и LiHoF_4 [13, 14]. Во всех этих соединениях изинговская ось лежит вдоль оси симметрии кристалла (C_3 или C_4). На рис. 9.1, б в качестве примера приведены кривые намагничивания LiTbF_4 выше и ниже точки Кюри. Типичным примером рассмотренного выше анизотроп-

Таблица 9.1

Свойства некоторых анизотропных (изинговских) ферромагнетиков

Соединение	T_C, K	g -фактор	
		g_z	g_1
$Tb(OH)_3$	3,7	17,9	0
$LiTbF_4$	$2,87 \pm 0,01$	$17,85 \pm 0,1$	0
$LiHoF_4$	$1,4 \pm 0,1$	$14,1 \pm 0,2$	0
$LiErF_4$	$< 0,5$	3,1	8,2

Таблица 9.1 (окончание)

Соединение	Δ_0, cm^{-1}	Δ, cm^{-1}	E_1, cm^{-1}	Литература
$Tb(OH)_3$	$\leq 0,3$	$6,4 \pm 0,2$	118	[12]
$LiTbF_4$	~ 1	4,1	104	[13, 14]
$LiHoF_4$	0	~ 2	6,3	[13]
$LiErF_4$	0	$< 0,7$	19	[13]

Δ_0 , Δ – расщепление основного квазидублета редкоземельного иона соответственно в кристаллическом поле и эффективном дипольном (обменном) поле, E_1 – расстояние до ближайшего возбужденного состояния

ного, но не изинговского ферромагнетика является $LiErF_4$. В табл. 9.1 приведены температуры Кюри и характеристики редкоземельных ионов в некоторых кристаллах $R(OH)_3$ и $LiRF_4$. Важной особенностью этих соединений является то, что температура их ферромагнитного упорядочения обусловлена в основном (на 80–90%) дипольным взаимодействием. Поэтому они являются хорошими модельными объектами, для которых применима теория фазовых переходов Ландау или теория молекулярного поля.

§ 2. Процессы намагничивания и метамагнитные фазовые переходы в изинговских антиферромагнетиках

Магнитные свойства антиферромагнетиков и особенно их поведение в магнитном поле существенным образом зависят от соотношения энергии анизотропии и энергии обменных взаимодействий.

Хорошо известно, что в слабоанизотропных антиферромагнетиках в магнитном поле, параллельном легкой оси, имеет место ориентационный фазовый переход типа опрокидывания магнитных подрешеток (переход спин-флоп), а затем при дальнейшем росте поля происходит схлопывание этих подрешеток (переход спин-флип) (см., например, [15]).

Совершенно иная картина фазовых переходов в магнитном поле наблюдается в сильноанизотропных антиферромагнетиках, в которых энергия

анизотропии сравнима или превышает энергию обменных взаимодействий. В них с ростом поля происходят фазовые переходы непосредственно из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное без промежуточной угловой фазы, которая подавляется за счет большой энергии анизотропии. Они, как правило, происходят путем фазового перехода 1-го рода и сопровождаются резкими скачками на кривой намагничивания, при этом восприимчивость в обеих фазах остается сравнительно небольшой.

Первоначально, когда были только обнаружены эти переходы, а также другие необычные свойства таких магнетиков, их поведение не укладывалось в существовавшие теории ферро- и антиферромагнетизма. Чтобы отразить необычные свойства этих систем, Крамерс ввел термин "метамagnetизм" и предложил называть их метамagnetиками, а соответствующие фазовые переходы 1-го рода — метамagnetическими. Несмотря на то, что в настоящее время механизмы метамagnetических переходов в основном выяснены, термин "метамagnetик" сохранился как определение сильноанизотропных антиферромагнетиков, а наблюдаемые в них фазовые переходы принято называть метамagnetическими.

Метамagnetические переходы наблюдаются в ряде редкоземельных магнетиков, например, в диспрозиевом [16, 17] и тербиевом [18], алюминатах гранатах, редкоземельных ортоалюминатах [19, 20], редкоземельных металлах и их сплавах [21] и т.д. (см. обзоры [22–24]). Теоретические исследования метамagnetических переходов, фазовых диаграмм метамagnetиков проводились во многих работах с использованием как феноменологического [25–27], так и микроскопического [28–32] подходов.

Мы рассмотрим поведение такого метамagnetика в предельном случае высокой одноионной анизотропии, когда магнитные ионы ведут себя как изинговские*). Примерами таких "изинговских антиферромагнетиков" являются редкоземельные ортоалюминаты $DyAlO_3$, $TbAlO_3$, редкоземельные алюминаты-гранаты $Dy_3Al_5O_{12}$, $Tb_3Al_5O_{12}$ и другие соединения.

Рассмотрим сначала двухподрешеточный изинговский антиферромагнетик. Будем характеризовать его состояние магнитными моментами подрешеток m_1 и m_2 , приходящимися на 1 ион,

$$m_\alpha = -g_J \mu_B \langle J_i \rangle, \quad i \in \alpha, \quad (1)$$

где $\alpha = 1, 2$ — индекс подрешеток.

Как и в предыдущем случае, исходный гамильтониан системы определяется выражением (9.1.1). Для построения термодинамического потенциала неравновесного состояния $\Phi(m_1, m_2)$ введем дополнительное взаимодействие с двумя вспомогательными полями h'_1 и h'_2 , действующими на соответствующие магнитные моменты подрешеток и определяющими их неравновесные значения $m_{1,2}$:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} + g_J \mu_B h'_1 \sum_{i \in 1} J_i + g_J \mu_B h'_2 \sum_{i \in 2} J_i. \quad (2)$$

*) В том случае, когда энергия анизотропии является конечной, но достаточно большой, качественное поведение метамagnetика остается таким же, как и в модели Изинга.

Далее, используя выражение (9.1.7) для спектра изинговского иона и применяя ту же процедуру исключения вспомогательных полей $h'_{1,2}$, что и ранее (см. § 9.1), получаем следующее выражение для неравновесного термодинамического потенциала изинговского антиферромагнетика (в расчете на 1 ион):

$$\Phi(m_1, m_2) = \Phi_0 + \frac{1}{2} \{ -\frac{1}{2} \lambda_{11} (m_1^2 + m_2^2) - \lambda_{12} m_1 m_2 - H_z (m_1 + m_2) - T[S(m_1/\mu) + S(m_2/\mu)] \}, \quad (3)$$

где $m_1 = m_1^z$, $m_2 = m_2^z$ — компоненты магнитных моментов подрешеток вдоль изинговской оси кристалла 0z; $\mu = \mu_z$, $S(m_{1,2}/\mu)$ — энтропия подрешеток, определяемая формулой (9.1.13); λ_{11} и λ_{12} — константы внутриподрешеточного и межподрешеточного взаимодействий соответственно, определяемые формулами

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= (g_J \mu_B)^{-2} \sum_{j \in 1} I_{1j} = \lambda_{22} = (g_J \mu_B)^{-2} \sum_{j \in 2} I_{2j}, \\ \lambda_{12} &= (g_J \mu_B)^{-2} \sum_{j \in 2} I_{1j}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для простоты в выражении (3) не учитываются поперечные (по отношению к изинговской оси) компоненты магнитных моментов $m_{1,2}^{\perp}$, которые обычно крайне малы и определяются, как и в случае изинговского ферромагнетика, формулой (9.1.15). При необходимости их вклад в термодинамический потенциал (3) можно учесть через Φ_0 , полагая

$$\Phi_0 = E_0 - \frac{1}{2} \chi_{\text{ВФ}} H_1^2 / [1 - (\lambda_{11} + \lambda_{12}) \chi_{\text{ВФ}}].$$

Минимизируя термодинамический потенциал (3) по m_1 и m_2 , получаем обычные уравнения молекулярного поля

$$m_1 = \mu \operatorname{th}(\mu H_1^{\text{эф}} T^{-1}), \quad m_2 = \mu \operatorname{th}(\mu H_2^{\text{эф}} T^{-1}), \quad (5)$$

где эффективные поля $H_{1,2}^{\text{эф}}$ определяются формулами

$$H_1^{\text{эф}} = H_z + \lambda_{11} m_1 + \lambda_{12} m_2, \quad H_2^{\text{эф}} = H_z + \lambda_{11} m_2 + \lambda_{12} m_1. \quad (6)$$

Метамгнитные переходы в изинговском антиферромагнетике при $T = 0$. В этом случае равновесные значения магнитных моментов могут быть найдены из уравнений (5), которые при $T = 0$ имеют вид

$$m_{1,2} = \mu \operatorname{sign}(H_{1,2}^{\text{эф}}), \quad (7)$$

и приводят к следующим значениям $m_{1,2}$:

$$m_{1,2} = \begin{cases} \mu, & H_z > H_1, \\ \pm \mu \text{ (или } \mp \mu), & |H_z| < H_2, \\ -\mu, & H_z < -H_1, \end{cases} \quad (8)$$

где верхний знак относится к m_1 , а нижний — к m_2 ,

$$H_1 = (|\lambda_{12}| - \lambda_{11}) \mu, \quad H_2 = (|\lambda_{12}| + \lambda_{11}) \mu. \quad (9)$$

Таким образом, в системе при $|H_z| < H_2$ устойчива антиферромагнитная фаза, а при $|H_z| > H_1$ — ферромагнитная (иногда ее называют парамагнит-

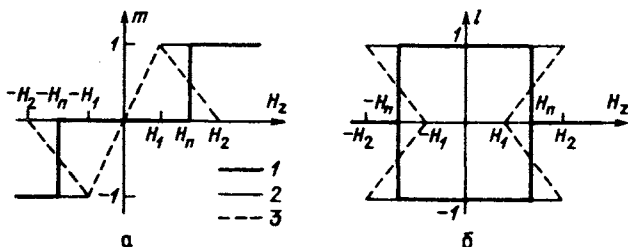


Рис. 9.5 Поведение ферромагнитного m (а) и антиферромагнитного l (б) моментов двухподрешеточного изинговского антиферромагнетика в магнитном поле: 1 – абсолютно устойчивые, 2 – метастабильные, 3 – неустойчивые состояния

ной) фаза. Если области существования этих фаз перекрываются, т.е. $H_2 > H_1$ (или $\lambda_{11} > 0$), то между ними происходит метамгнитный фазовый переход 1-го рода в поле

$$H_n = \mu |\lambda_{12}|, \quad (10)$$

которое определяется из условия равенства термодинамических потенциалов обеих фаз. На рис. 9.5 приведены зависимости ферро- и антиферромагнитного моментов

$$m = (m_1 + m_2)/2\mu, \quad l = (m_1 - m_2)/2\mu \quad (11)$$

от внешнего магнитного поля для рассматриваемого метамгнитного перехода.

Типичными двухподрешеточными редкоземельными метамгнетиками являются DyPO_4 , TbPO_4 , HoPO_4 , имеющие тетрагональную кристаллическую структуру типа циркония [33]. В них основным состоянием редкоземельного иона является либо кramerсов дублет (Dy^{3+}) с сильно анизотропным g -фактором ($g_{\parallel} = 19,3, g_{\perp} = 0,7$ [34]), либо два близко расположенных синглета (Tb^{3+} , Ho^{3+}), хорошо отделенных от возбужденных энергетических уровней. Поэтому хорошим приближением для описания их магнитных свойств является рассмотренная выше модель Изинга. На рис. 9.6, а изображена магнитная и кристаллическая структуры DyPO_4 [35].

На рис. 9.6, б в качестве примера, иллюстрирующего метамгнитный переход, приведены кривые намагничивания DyPO_4 ($T_N = 3,39$ К) в поле $H \parallel c$ -оси для различных температур [35]. Видно, что с ростом температуры характер кривых намагничивания меняется с резкого на плавный, что свидетельствует об изменении рода фазового перехода.

Более подробно поведение двухподрешеточного метамгнетика при $T \neq 0$ и H - T -фазовые диаграммы будут рассмотрены в § 9.3.

Антиферромагнитное внутривподрешеточное взаимодействие ($\lambda_{11} < 0$). Отметим, что для исследуемой двухподрешеточной модели важным условием существования рассмотренного метамгнитного перехода является ферромагнитный характер внутривподрешеточного взаимодействия ($\lambda_{11} > 0$)*). Это условие обеспечивает устойчивость магнитных подрешеток при

*) Наряду с этим, конечно же, должны выполняться требования сильной анизотропии g -тензора магнитного иона и антиферромагнитного характера междошрешеточного взаимодействия.

их переманчивании в процессе перехода. Если оно не выполняется (т.е. $\lambda_{11} < 0$), то области существования антиферромагнитной и ферромагнитной фаз не перекрываются и поведение метамагнетика во внешнем поле становится более сложным. В этом случае в интервале полей $H_2 < H < H_1$ двухподрешеточная система будет неустойчивой и разобьется на большее число подрешеток. В результате переход в магнитном поле из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную будет осуществляться через одну или несколько промежуточных (ферримагнитных) фаз. Число этих фаз и количество подрешеток зависит от конкретной кристаллической и магнитной структуры метамагнетика, а также от характера обменного, дипольного и других взаимодействий магнитных ионов с ближайшими соседями, следующими за ними и т.д.

Рассмотрим в качестве примера метамагнитные переходы в приближении 4-х подрешеток при $T = 0$, т.е. будем считать, что каждая из подрешеток

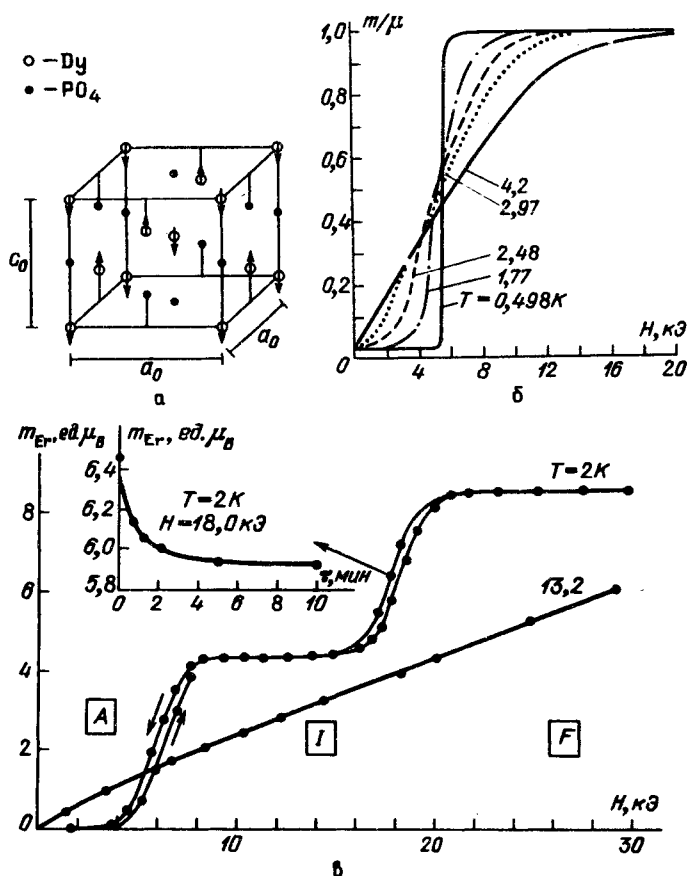


Рис. 9.6. Кристаллическая и магнитная структуры DyPO_4 , [35] (а). Кривые намагничивания DyPO_4 , [35] (б) и ErGa_2 , [39] (в). На вставке рис. в показана временная зависимость магнитного момента в центре перехода $I \sim F$

описанного выше 2-х подрешеточного метамагнетика разбивается в свою очередь на две подрешетки: $m_1 \rightarrow m_1, m_3, m_2 \rightarrow m_2, m_4$. Термодинамический потенциал системы равен (на 1 ион)

$$\begin{aligned} \Phi(m_\alpha) = & \Phi_0 - \frac{1}{4} [\frac{1}{2} \lambda'_{11} \sum m_\alpha^2 + \lambda'_{12} (m_1 m_2 + m_3 m_4) + \\ & + \lambda'_{13} (m_1 m_3 + m_2 m_4) + \lambda'_{14} (m_1 m_4 + m_2 m_3) + \\ & + H_z \sum m_\alpha + T \sum S(m_\alpha/\mu)], \quad \alpha = 1, 2, 3, 4. \end{aligned} \quad (12)$$

При $m_1 = m_3, m_2 = m_4$ он переходит в (3) с $\lambda_{11} = \lambda'_{11} + \lambda'_{13}$ и $\lambda_{12} = \lambda'_{12} + \lambda'_{14}$. Нам будет в первую очередь интересовать ситуация $H_2 < H_1$ или $\lambda_{11} = \lambda'_{11} + \lambda'_{13} < 0$. В этом случае возможны два метамагнитных перехода из антиферромагнитной фазы (А) ($m_1 = m_3 = -m_2 = -m_4 = \mu$ *) в промежуточную фазу (I) ($m_1 = m_2 = m_3 = -m_4 = \mu$) и затем в ферромагнитную фазу (F) ($m_\alpha = \mu$). Поля этих переходов равны

$$\begin{aligned} H'_n(A \rightarrow I) &= \mu(-\lambda'_{12} + \lambda'_{13} - \lambda'_{14}), \\ H''_n(I \rightarrow F) &= \mu(-\lambda'_{12} - \lambda'_{13} - \lambda'_{14}). \end{aligned} \quad (13)$$

Такая последовательность метамагнитных переходов реализуется при $\lambda'_{11} > 0$ и $\lambda_{13} < 0$.

Отметим, что переход в промежуточную фазу может осуществляться и при $H_2 > H_1$, т.е. при перекрытии полей существования антиферромагнитной и ферромагнитной фаз ($\lambda_{11} > 0$). Характер метамагнитных переходов в данном случае зависит от знака λ'_{13} : при $\lambda'_{13} > 0$ происходит переход $A \rightarrow F$ при $H_n = -\mu(\lambda'_{12} + \lambda'_{14})$, а при $\lambda'_{13} < 0$ переход $A \rightarrow I \rightarrow F$. Такие двухступенчатые метамагнитные переходы реализуются в DyCrO_3 [36], CeV_i [37], ErGa_2 [38, 39] и других соединениях. На рис. 9.6, в в качестве примера изображены кривые намагничивания ErGa_2 ($T_N = 7,5$ К) вдоль гексагональной оси кристалла.

На рис. 9.7 приведена фазовая диаграмма в пространстве параметров λ'_{11} и λ'_{13} , иллюстрирующая характер метамагнитных переходов в четырехподрешеточном изинговском антиферромагнетике для случая $\lambda'_{13} > \lambda'_{14}$. В области I происходит фазовый переход $A \rightarrow F$, а в области II — $A \rightarrow I \rightarrow F$. В области Ia — промежуточная фаза абсолютно неустойчива, а в Ib — она метастабильна. В области III поля существования A- и F-фаз перекрываются, а в IIb — не перекрываются. В областях III, IV поля существования соответственно A-, I-, F-фаз и A-, F-фаз не перекрываются; здесь необходимо использовать модели с большим числом подрешеток. Примерами таких многоподрешеточных метамагнетиков являются FeI_2 [40], $\text{CoVg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие соединения (см. обзор [24]).

Влияние формы образца. Промежуточное состояние. При анализе метамагнитных фазовых переходов в образцах конечных размеров важно различать внешнее приложенное поле H_0 и внутреннее поле H_i , непосредственно действующее на магнитные моменты ионов. Связь между ними наиболее просто устанавливается для образцов эллипсоидальной формы

*) Кроме этой антиферромагнитной фазы, возможны еще две другие: (A') ($m_1 = m_4 = -m_2 = -m_3 = \mu$) и (A'') ($m_1 = m_2 = -m_3 = -m_4 = \mu$). Для определенности будем считать, что при $H_2 = 0$ они обладают большей энергией. Это накладывает следующие ограничения: $\lambda'_{13} > \lambda'_{12}, \lambda'_{14}$.

Рис. 9.7. Фазовая $\lambda'_{13} - \lambda'_{11}$ -диаграмма, иллюстрирующая характер метамгнитных переходов в четырехподрешечном изинговском антиферромагнетике ($\lambda'_{13} > \lambda'_{12}, \lambda'_{14}$)

(включая сюда и вырожденные эллипсоиды: плоскость, цилиндр)*). В этом случае поля H_i и H_0 отличаются на величину однородного поля размагничивания

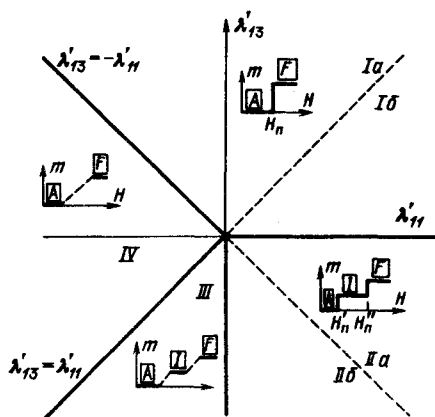
$$H_i = H_0 - NM, \quad (14)$$

где M — намагниченность, N — размагничивающий фактор вдоль одной из осей эллипсоида, в направлении которой приложено внешнее поле. Наличие размагничивающегося поля имеет ряд важных физических следствий. Главное из них состоит в том, что вблизи метамгнитного фазового перехода 1-го рода возникает неоднородное состояние, представляющее собой смесь доменов антиферромагнитной и ферромагнитной фаз.

Причину возникновения такого неоднородного состояния можно пояснить следующим образом. Если с ростом внешнего поля достигнуто пороговое значение внутреннего поля в антиферромагнитной фазе, т.е. $H_i = H_n = H_0^A - NM_A$, то одновременный переход всего образца в ферромагнитную фазу при том же значении внешнего поля невозможен, так как в этом случае согласно (14) происходит уменьшение внутреннего поля ниже порогового значения. Аналогичная ситуация имеет место и при уменьшении внешнего поля, когда в ферромагнитной фазе внутреннее поле становится равным своему пороговому значению $H_i = H_n = H_0^F - NM_F$. Таким образом, в интервале приложенных полей $NM_A + H_n < H_0 < H_n + NM_F$ однородные ферро- и антиферромагнитные фазы неустойчивы и система разбивается на сосуществующие домены этих фаз. Такое состояние образца называется промежуточным. Оно было введено Пайерлсом для интерпретации кривых намагничивания сверхпроводников в области фазового перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное. Природа промежуточного состояния была выяснена Ландау [41].

Промежуточное состояние было обнаружено и исследовано в MnF_2 (переходы типа спин-флоп) [42, 43] и в $Dy_3Al_5O_{12}$ [44].

Зависимость $M(H_0)$ в промежуточном состоянии можно качественно установить следующим образом [43]. Из условия сосуществования ферро- и антиферромагнитных фаз следует, что усредненное по образцу внутреннее поле $\bar{H}_i = H_n$. Используя уравнение сохранения магнитного потока через



*) В магнитном образце произвольной (неэллипсоидальной) формы, находящемся во внешнем магнитном поле, внутреннее поле является неоднородным. Для его нахождения нужно решать соответствующую задачу магнитостатики.

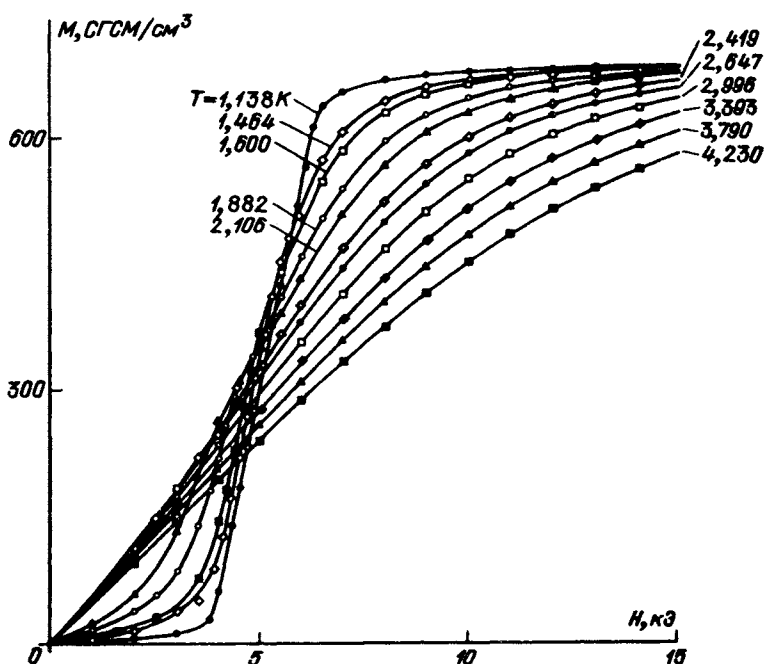


Рис. 9.8. Кривые намагничивания $Dy_3Al_5O_{12}$ вдоль направления типа [111] для сферического образца ($N = 4,19$) [58]

образец, получаем

$$M(H_0) = (H_0 - H_n)/N,$$

т.е. в области метамгнитного перехода 1-го рода наклон кривой намагничивания определяется формой образца. На рис. 9.8 приведены кривые намагничивания $Dy_3Al_5O_{12}$ при $H \parallel [111]$ для $N \neq 0$, которые в области метамгнитного перехода 1-го рода имеют конечный и одинаковый наклон.

§ 3. Фазовые $H - T$ -диаграммы изинговского антиферромагнетика

В этом параграфе мы рассмотрим фазовые превращения в двухподрешеточном изинговском антиферромагнетике при конечных температурах и исследуем соответствующие фазовые $H - T$ -диаграммы. Теоретическое изучение этих вопросов проводилось в работах [28 - 32].

Будем исходить из термодинамического потенциала неравновесного состояния (9.2.3). Удобно перейти к безразмерным переменным m, l (9.2.11) и представить Φ в виде [32]

$$\Phi(m, l)/T_N = \tilde{\Phi}(m, l) =$$

$$= -mh - \frac{1}{2}(2\tau_c - 1)m^2 - \frac{1}{2}l^2 - \frac{1}{2}\tau[S(m+l) + S(m-l)], \quad (1)$$

где введены безразмерные величины

$$h = \mu H_z / T_N, \quad \tau = T / T_N, \quad \tau_c = \lambda_{11} / (\lambda_{11} - \lambda_{12}), \quad (2)$$

$T_N = \mu^2 (\lambda_{11} - \lambda_{12})$ — температура Нееля.

Как видно из (1), единственным параметром рассматриваемой системы является величина τ_c , определяемая отношением констант внутрислощечного (λ_{11}) и междошечного (λ_{12}) взаимодействий. При этом на τ_c накладываются ограничения $0 < \tau_c < 1$. Первое ограничение ($\tau_c > 0$) следует из требования ферромагнитного характера внутрислощечного взаимодействия ($\lambda_{11} > 0$), которое определяет устойчивость дошечек при метамагнитном переходе. А второе ограничение ($\tau_c < 1$) является следствием условия $T_c = (\lambda_{11} + \lambda_{12}) \mu^2 < T_N$, так как в ином случае система будет представлять собой изинговский ферромагнетик.

В зависимости от параметра τ_c возможны два типа фазовых диаграмм (рис. 9.9). При $\tau_c > 3/8$ на фазовой диаграмме имеет место трикритическая точка K (рис. 9.9, а), а при $\tau_c < 3/8$ последняя оказывается неустойчивой, и на фазовой диаграмме возникает критическая точка R (рис. 9.9, б). Перейдем теперь к анализу равновесных свойств и фазовых диаграмм системы.

При конечных температурах равновесные состояния антиферромагнетика определяются из уравнений молекулярного поля (9.2.5) или из эквивалентных им уравнений

$$\partial \Phi / \partial m = 0, \quad \partial \Phi / \partial l = 0 \quad (3)$$

и соответствующих условий устойчивости

$$\partial^2 \Phi / \partial m^2 > 0, \quad \partial^2 \Phi / \partial l^2 > 0,$$

$$(\partial^2 \Phi / \partial m^2)(\partial^2 \Phi / \partial l^2) - (\partial^2 \Phi / \partial m \partial l)^2 > 0. \quad (4)$$

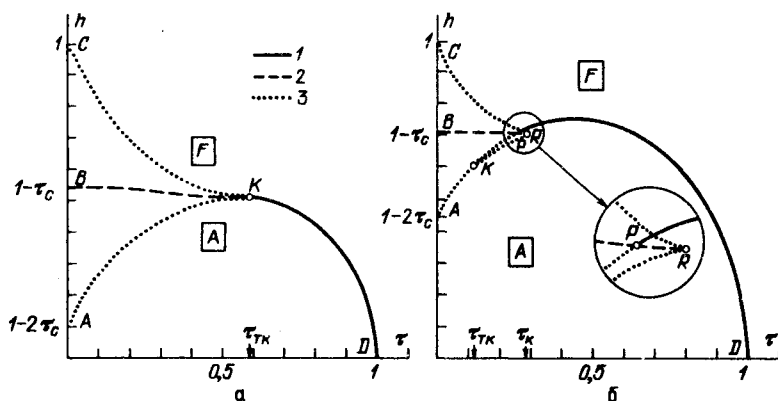


Рис. 9.9. Фазовые $h - \tau$ -диаграммы изинговского антиферромагнетика: а — $3/8 < \tau_c < 1/2$; б — $1/4 < \tau_c < 3/8$; 1 — линии фазового перехода 2-го рода, 2 — линии фазового перехода 1-го рода, 3 — линии потери устойчивости. Численный расчет при $\tau_c = 0,45$ (а), $0,275$ (б)

В этом случае, как и при $T = 0$, в системе возможны ферромагнитная фаза в которой $l = 0, m \neq 0$, и, как показывает анализ [28 – 32], одна или две антиферромагнитные фазы, в которых $m \neq 0, l \neq 0$. Рассмотрим уравнение состояния этих фаз и условия их устойчивости.

Ферромагнитная фаза (F). Первое из уравнений (3) дает при $l = 0$ следующее уравнение состояния для ферромагнитной фазы:

$$m = \text{th}[(h + (2\tau_c - 1)m)\tau^{-1}], \quad (5)$$

которое по форме совпадает с соответствующим уравнением состояния изинговского ферромагнетика (9.1.8). Причем из (5) следует, что для $2\tau_c - 1 > 0$ возможно существование метастабильного состояния со спонтанным ферромагнитным моментом при $h = 0$.

Точку потери устойчивости ферромагнитной фазы находим из условия $(\partial^2 \Phi / \partial l^2)_0 = 0$, которое позволяет определить значение m на границе устойчивости

$$m_0^2 = 1 - \tau. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), найдем линию потери устойчивости ферромагнитной фазы $h_F(\tau)$ на плоскости $H - T$:

$$h_F(\tau) = \tau \text{arth}(1 - \tau)^{1/2} - (2\tau_c - 1)(1 - \tau)^{1/2}. \quad (7)$$

Антиферромагнитная фаза (A). Зависимости m, l от τ и h в антиферромагнитной фазе находятся из системы уравнений (3). Второе уравнение позволяет непосредственно выразить m через l и τ :

$$m^2 = 1 - 2l \text{cth}(2l\tau^{-1}) + l^2. \quad (8)$$

Далее, введем параметр $x = 2l\tau^{-1}$ и представим уравнение кривой намагничивания $m(h, \tau)$ в антиферромагнитной фазе в следующем параметрическом виде:

$$m^2 = 1 - x\tau \text{cth} x + \frac{1}{2} x^2 \tau^2, \quad (9a)$$

$$h = \frac{1}{2} \tau [\text{arth}(m + x\tau/2) + \text{arth}(m - x\tau/2)] - (2\tau_c - 1)m. \quad (9b)$$

Параметр x изменяется от 0 ($l = 0$) до некоторого значения $x_0(\tau) = 2l_0(\tau)\tau^{-1}$, а $l_0(\tau)$ находится из уравнения $l_0 = \text{th}(l_0\tau^{-1})$ и соответствует $m = 0$.

Для того чтобы выяснить характер и последовательность фазовых переходов в системе с ростом поля, разложим функцию $h(m, \tau)$, определяемую формулами (9), по m вблизи линии (точки) потери устойчивости ферромагнитной фазы, т.е. при $m = m_0 = (1 - \tau)^{1/2}$. Параметр $x = 2l\tau^{-1}$ в этой точке обращается в нуль. В результате получим

$$h = h_F(\tau) + a \Delta m + b \Delta m^2 + c \Delta m^3 + \dots, \quad (10)$$

где $\Delta m = m - m_0$, $h_F(\tau)$ определяется формулой (7),

$$a = 2\tau_c(\tau - \tau_{\text{TK}})(\frac{4}{3} - \tau)^{-1} \equiv \alpha(\tau - \tau_{\text{TK}}), \quad (11)$$

$$b = \frac{8}{15} \tau^{-1} (1 - \tau)^{1/2} (\frac{4}{9} - \tau)^{-3} \equiv \beta(\frac{4}{9} - \tau), \quad (12)$$

$$c > 0 \text{ при } \tau = \tau_{\text{TK}}, \quad (13)$$

$$\tau_{\text{TK}} = (4\tau_c - 1)/3\tau_c. \quad (14)$$

Используя разложение (10), легко построить качественный вид кривой $m(h, \tau)$. На рис. 9.10 приведены кривые намагничивания $m(h, \tau)$ при различных значениях температуры и параметра τ_c . Как видно из рис. 9.10, а также из выражения (10), зависимость $m(h)$ в антиферромагнитной фазе имеет немонотонный характер вблизи m_0 . Наклон кривой намагничивания dm/dh в точке m_0 может иметь как положительный знак ($\tau > \tau_{TK}$), так и отрицательный ($\tau < \tau_{TK}$). При этом поведение системы вблизи $\tau = \tau_{TK}$ существенным образом зависит от знака коэффициента

$$b = \beta(4/9 - \tau_{TK}) = (8\beta/9\tau_c)(3/8 - \tau_c)$$

в (10) при Δm^2 в этой точке.

При $b < 0$ ($\tau_c > 3/8$) в точке $\tau = \tau_{TK}$, как видно из рис. 9.10, а, меняется характер фазового перехода из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную фазу: при $\tau < \tau_{TK}$ переход $A \rightarrow F$ осуществляется путем фазового

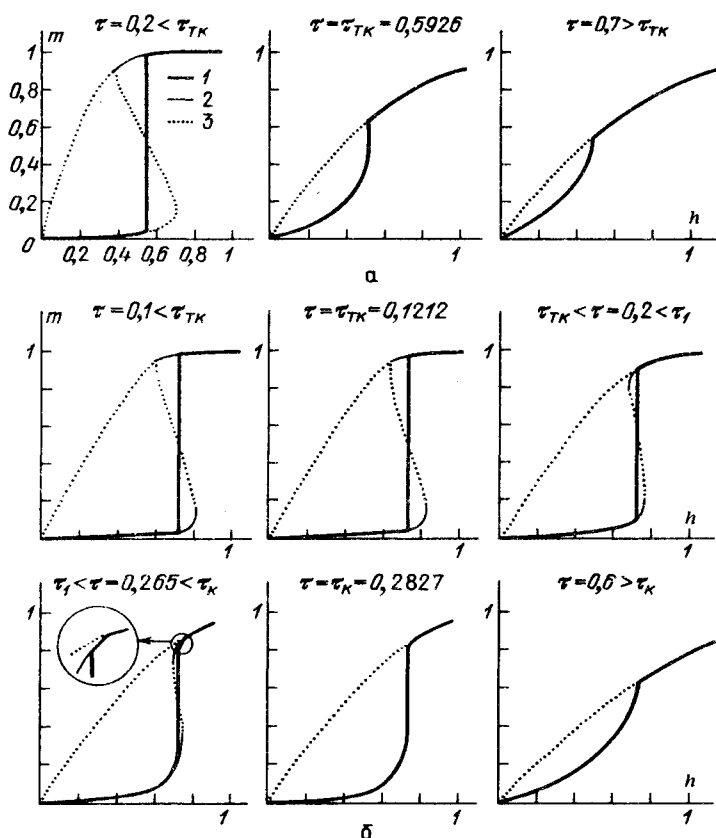


Рис. 9.10. Кривые намагничивания изинговского антиферромагнетика при разных температурах τ : а - $3/8 < \tau_c < 1/2$. б - $1/4 < \tau_c < 3/8$; 1 - абсолютно устойчивые, 2 - метастабильные, 3 - неустойчивые состояния. Численный расчет при $\tau_c = 0,45$ (а), $0,275$ (б)

перехода 1-го рода, а при $\tau > \tau_{TK}$ — путем фазового перехода 2-го рода. В этом случае при температуре $\tau = \tau_{TK}$ мы имеем трикритическую точку в которой линия фазовых переходов 1-го рода переходит в линию фазовых переходов 2-го рода.

При $b > 0$ ($\tau_c < 3/8$) точка $\tau = \tau_{TK}$ является неустойчивой, и поведение системы оказывается более сложным (рис. 9.10, б). В этом случае с ростом температуры при $\tau = \tau_{TK}$ в системе возникает вторая антиферромагнитная фаза (A'), которая является метастабильной вплоть до температуры τ_1 . В интервале температур $0 < \tau < \tau_1$ в системе в процессе намагничивания имеет место один фазовый переход 1-го рода $A \rightarrow F$. При $\tau = \tau_1$ поля переходов $A \rightarrow F$, $A \rightarrow A'$ и $A' \rightarrow F$ становятся равными (рис. 9.10, б), и затем в интервале $\tau_1 < \tau < \tau_K$ в системе с ростом поля происходят уже два фазовых перехода. Первый осуществляется между двумя антиферромагнитными фазами $A \rightarrow A'$ и происходит путем фазового перехода 1-го рода. Вторым фазовый переход происходит между фазами A' и F путем фазового перехода 2-го рода. При критической температуре $\tau = \tau_K$ антиферромагнитные фазы сливаются и становятся неразличимыми (рис. 9.10, б), фазовый переход между ними исчезает (заканчивается в критической точке). В интервале $\tau_K < \tau < 1$ в системе остается один фазовый переход 2-го рода между A - и F -фазами*).

Рассмотренные фазовые превращения при конечных температурах удобно представить в виде фазовых $H - T$ -диаграмм [29–32]. Линия потери устойчивости F -фазы определяется выражением (7); найдем уравнение соответствующей линии для A -фаз. Из условия равенства нулю определителя из вторых производных (4) и уравнений (8) или (9а) получим, что линия потери устойчивости A -фаз определяется в параметрической форме уравнениями

$$h = h_A(x), \quad \tau = \tau_A(x), \quad (15)$$

где

$$\tau_A(x) = (2 - \tau_c^{-1}) \{1 - x^{-2}(x \operatorname{cth} x - 1)[x \operatorname{cth} x - (2\tau_c - 1)^{-1}]\}, \quad (16)$$

а $h_A(x)$ задается соотношениями (9) и (16). При этом параметр $x = 2l\tau^{-1}$ изменяется от 0 при $\tau = \tau_{TK}$ до ∞ при $\tau = 0$.

На рис. 9.9 приведены фазовые $H - T$ -диаграммы изинговского антиферромагнетика для двух различных значений параметра τ_c . Линия AKD , ограничивающая область существования F -фазы, определяется уравнением (7). Линии CK (рис. 9.9, а) или CRK (рис. 9.9, б), определяющие области устойчивости A -фаз, задаются уравнениями (9) и (16).

На диаграмме, приведенной на рис. 9.9, а ($\tau_c > 3/8$), A -фаза существует в области ниже кривой CKD . На линии BK происходит фазовый переход 1-го рода между A - и F -фазами, который в трикритической точке K с координатами τ_{TK} и $h_{TK} = h_F(\tau_{TK})$ превращается в фазовый переход 2-го рода, реализующийся далее на линии KD вплоть до точки Нееля.

*) Заметим, что для рассмотренных при $b > 0$ ($\tau_c < 3/8$) фазовых превращений $\tau_{TK}(\tau_c) < 0$ в интервале $0 < \tau_c < 1/4$, поэтому вторая A -фаза появляется уже при $\tau = 0$, оставаясь при этом метастабильной до $\tau = \tau_1$.

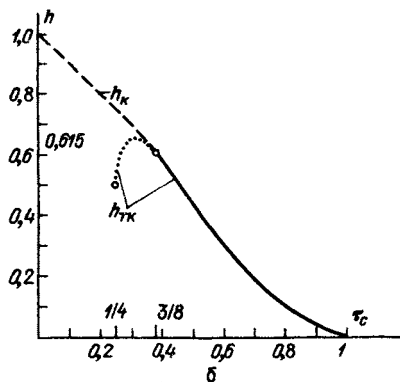
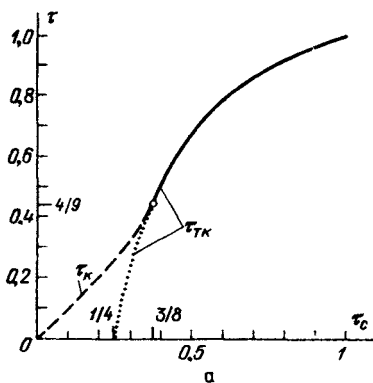
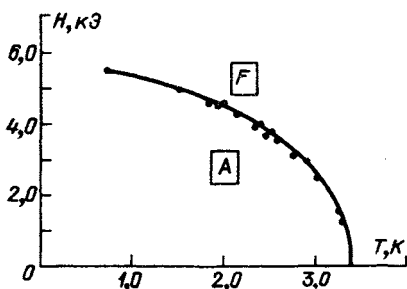


Рис 9.11. Зависимость координат характерных точек τ_K , τ_{TK} (а), h_K , h_{TK} (б) фазовой $H-T$ -диаграммы изинговского антиферромагнетика от параметра τ_c (τ_{TK} , h_{TK} и τ_K , h_K – координаты соответственно трикритической и критической точек). Пунктирной линии соответствуют неустойчивые значения τ_{TK} и h_{TK}

Рис. 9.12. Фазовая $H-T$ -диаграмма $DyPO_4$, полученная из нейтронно-дифракционных измерений [45]



При $\tau_c < 3/8$ в системе, как уже отмечалось выше, возможны две антиферромагнитные фазы. На фазовой диаграмме (рис. 9.9, б) эти фазы сосуществуют в интервале $\tau_{TK} < \tau < \tau_K$, а области их устойчивости определяются следующими линиями: A -фаза существует в области ниже кривой CR , A' -фаза – в области между линиями KPD и KR .

На линиях BP и PR происходят фазовые переходы 1-го рода $A \leftrightarrow F$ и $A \leftrightarrow A'$ соответственно. В критической точке R исчезает различие между A - и A' -фазами, и заканчивается линия фазового перехода между ними.

Зависимости координат критической точки h_K , τ_K от параметра τ_c можно представить в следующем параметрическом виде

$$\tau_c(x) = (\text{sh}^2 x - x^3 \text{cth} x) / x (\text{cth} x \text{sh}^2 x + x - 2x^2 \text{cth} x), \quad (17)$$

h_K и τ_K определяются соотношениями (9) и (16), а параметр x изменяется от 0 ($\tau_c = 3/8$, $\tau_K = \tau_{TK} = 4/9$, $h_K = h_{TK}$) до ∞ ($\tau_c = 0$, $\tau_K = 0$, $h_K = 1$).

На рис. 9.11 приведены зависимости координат некоторых характерных точек на фазовой $H-T$ -диаграмме изинговского антиферромагнетика от параметра τ_c .

Экспериментальные исследования фазовых $H-T$ -диаграмм проводились для многих редкоземельных и других двухподрешеточных магнетиков (см. обзоры [22–24]). Все наблюдаемые фазовые диаграммы, как правило, имеют вид диаграммы изображенной на рис. 9.9 а.

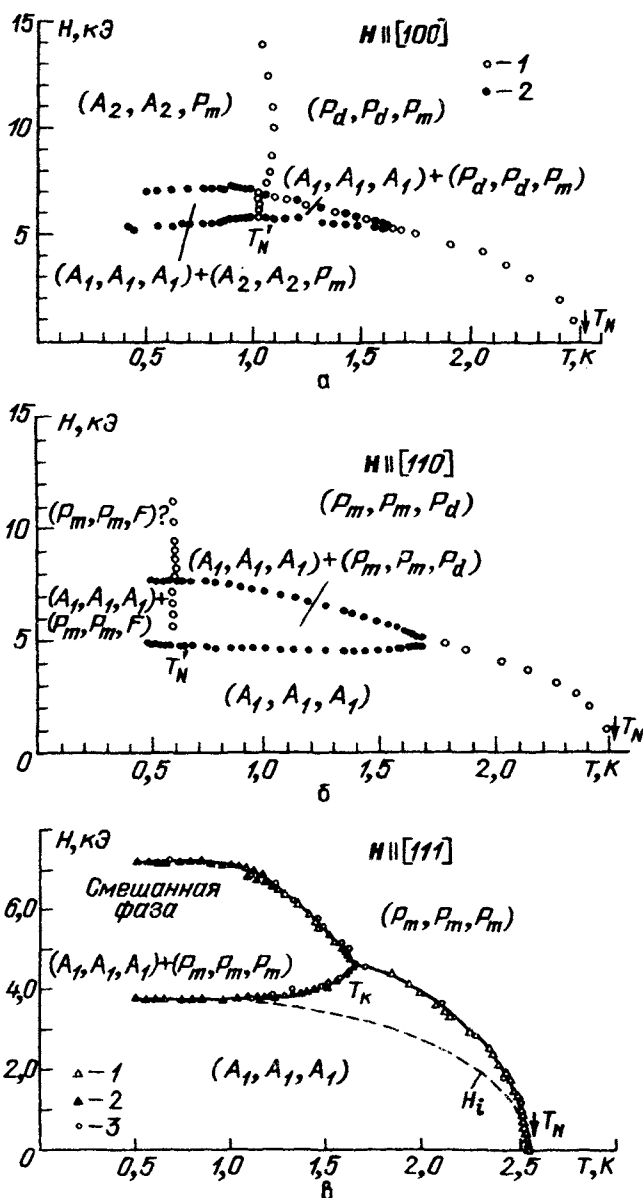


Рис. 9.13. Фазовые H - T -диаграммы $Dy_3Al_5O_{12}$, полученные при $N = 5,35$: 1 - из измерений теплоемкости, 2 - восприимчивости, 3 - намагниченности (обозначения фаз приведены в § 9.5, рис. 9.16). На фазовой диаграмме при $H \parallel [111]$ в фазе (P_m, P_m, P_m) параметр антиферромагнитного порядка l не обращается в нуль из-за существования поля $H_s \sim H_x H_y H_z$, взаимодействующего с l (см. § 9.4, 9.5), поэтому на линии T_N не происходит фазового перехода. Эта линия определена по максимуму зависимости теплоемкости от температуры, $C_{11}(T)$, которая не имеет, однако, характерной для фазового перехода 2-го рода λ -аномалии [58]

На рис. 9.12 приведена экспериментальная фазовая H - T -диаграмма DyPO_4 , полученная нейтронно-дифракционным методом для образца с размагничивающим фактором $N \approx 0$ [45]. Трикритическая точка наблюдается при температуре $T_{\text{тк}} = 1,95$ К.

Для образцов конечных размеров с отличным от нуля размагничивающим фактором фазовая диаграмма имеет иной вид. В этом случае в области метамангнитного фазового перехода 1-го рода возникает неоднородная промежуточная фаза, представляющая собой смесь A - и F -фаз.

На рис. 9.13,в представлена экспериментальная фазовая H - T -диаграмма $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $H \parallel [111]$ для образца с $N = 5,35^*$. Ширина области существования промежуточной фазы определяется величиной скачка намагниченности ΔM при метамангнитном переходе ($\Delta H \approx N\Delta M$) и стремится к нулю при $T \rightarrow 1,6$ К. Эта температура, однако, не является в $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ трикритической точкой, что связано с его магнитной симметрией, допускающей взаимодействие антиферромагнитного параметра порядка с внешним магнитным полем.

§ 4. Взаимодействие антиферромагнитного параметра порядка с однородным магнитным полем.

Модифицированные фазовые диаграммы

Поведение антиферромагнетика в районе трикритической точки зависит от деталей взаимодействия его с внешним магнитным полем, которое в свою очередь определяется конкретной пространственной и магнитной симметрией материала и локальной анизотропией редкоземельных ионов. В некоторых антиферромагнетиках (в частности в тех, у которых кристаллографическая и магнитная элементарные ячейки не совпадают) внешнее магнитное поле не взаимодействует непосредственно с антиферромагнитным параметром порядка**) материала η . Для них рассмотренная выше теория справедлива практически без ограничений.

Есть широкий класс антиферромагнитных кристаллов, у которых параметр порядка соответствует точке $k = 0$ обратной решетки кристалла и у которых магнитное поле непосредственно взаимодействует с вектором антиферромагнетизма (другими словами, магнитное поле позволяет отличить между собой магнитные подрешетки антиферромагнетика). Широко известный пример такого взаимодействия реализуется в слабых ферромагнетиках [46–48]. Оно билинейно по параметру порядка η (компонентам вектора l) и компонентам внешнего поля и тесно связано с наличием в таких материалах взаимодействия Дзялошинского. Отметим в связи с

*) При $H \parallel [111]$ $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ можно рассматривать в двухподрешеточном приближении (см. § 9.5).

**) Понятие антиферромагнитного параметра порядка требует некоторой детализации. В двухподрешеточном антиферромагнетике η совпадает с одной или несколькими компонентами вектора антиферромагнетизма. В общем случае антиферромагнетика с n подрешетками магнитная структура определяется n магнитными модами, которые представляют собой определенные линейные комбинации магнитных моментов подрешеток. В параметр порядка входят те из них, которые необходимы для описания рассматриваемого фазового перехода или нескольких переходов (подробнее об этом см. [46–48]).

этим еще работы, в которых экспериментально было исследовано явление индуцирования антиферромагнетизма в CoCO_3 [49], FeVO_3 [50], YFeO_3 [51] в парамагнитной фазе однородным внешним полем. Мы не будем здесь рассматривать эти хорошо изученные материалы (см., однако, § 14.1) а обратимся к материалам, у которых такое взаимодействие с параметром η проявляется в более высоких порядках по магнитному полю. В них в отличие от слабых ферромагнетиков, отсутствует при $H = 0$ спонтанный магнитный момент.

Взаимодействие антиферромагнитного параметра порядка с внешним полем представим в виде

$$\Delta\Phi = -\eta H_s, \quad (1)$$

где поле H_s — является некоторой функцией от компонент внешнего магнитного поля; его называют индуцированным неоднородным по элементарной ячейке полем (induced staggered field или ISF). Величины η и H_s могут быть многокомпонентными векторами. Например, в диспрозиевом алюминате-гранате H_s имеет одну компоненту, пропорциональную произведению $H_x H_y H_z$, соответственно однокомпонентным является параметр порядка η . Такой же вид имеет H_s в целом ряде других магнитных кристаллов (27 магнитных классов [52]).

Из вида взаимодействия (1) следует, что поле H_s является термодинамически сопряженной величиной антиферромагнитному параметру порядка и потому может индуцировать его. Важным проявлением поля H_s является то, что оно снимает вырождение по энергии различных антиферромагнитных фаз, отличающихся друг от друга знаком η . Так как антиферромагнитный параметр порядка по своему смыслу изменяет знак при обращении времени $t \rightarrow -t$, то говорят, что поле H_s нарушает инвариантность системы относительно инверсии времени. Отсюда следует также, что H_s является нечетной функцией компонент внешнего поля.

С симметричной точки зрения взаимодействие (1) можно рассматривать как инвариант 4-го или более высокого порядка по η и H_i , который допускается определенными классами магнитной симметрии.

В работе [52] показано, что поле H_s может существовать в любом антиферромагнетике, для которого волновой вектор параметра порядка (однокомпонентного) равен 0 ($k = 0$) и магнитная точечная группа не содержит элемент симметрии — инверсия \times обращение времени.

С микроскопической точки зрения происхождение поля H_s связано с тем, что в элементарной ячейке рассматриваемых антиферромагнетиков имеются неэквивалентные позиции магнитных ионов, отличающиеся ориентацией осей локальной симметрии, а следовательно, ориентацией осей локальной анизотропии иона (например, осей g -тензора), занимающую соответствующую позицию. Поэтому внешнее магнитное поле произвольного направления намагничивает ионы неэквивалентных позиций, вообще говоря, по-разному, т.е. создает неоднородную по элементарной ячейке намагниченность (staggered magnetization). Изменение энергии кристалла, обусловленное этой неоднородной намагниченностью, и определяется формулой (1). Мы рассмотрим природу поля H_s более подробно в следующем параграфе на конкретном примере, а сейчас обратимся к вопросу о влиянии его на свойства антиферромагнетика в районе трикритичес-

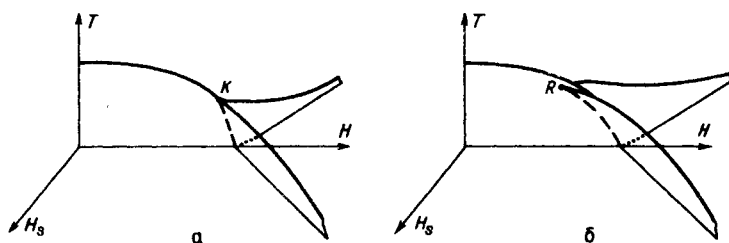


Рис. 9.14. Фазовые диаграммы изинговского антиферромагнетика в пространстве $H-H_s-T$: а - $\tau_c > 3/8$, б - $\tau_c < 3/8$ [31, 53]

кой точки и рассмотрим также, как изменяются фазовые диаграммы при учете поля H_s .

Фазовая диаграмма простого двухподрешеточного метамгнетика с трикритической точкой ($\tau_c > 3/8$) в пространстве переменных H, H_s, T , как показал Гриффитс [53], имеет вид, изображенный на рис. 9.14, а. Фазовая диаграмма включает в себя три поверхности фазовых переходов 1-го рода. Одна из них совпадает с плоскостью $H_s = 0$ (на ней происходит фазовый переход между двумя антиферромагнитными фазами A^+ и A^- , различающимися знаком антиферромагнитного момента, а две другие, симметрично расположенные относительно нее, лежат в пространстве $H - H_s - T$ и называются "крыльями". На них имеют место фазовые переходы $A^+ \leftrightarrow F$ и $A^- \leftrightarrow F^*$).

Все три поверхности фазовых переходов 1-го рода ограничены линиями критических точек, которые сливаются в трикритической точке. Таким образом, на фазовой $H - H_s - T$ -диаграмме отчетливо проявляется топологическое различие между критическими точками и трикритической точкой.

Совершенно иную топологию в пространстве $H - H_s - T$ имеет фазовая диаграмма метамгнетика при наличии на ней критической точки R (случай $\tau_c < 3/8$). Она изображена на рис. 9.14, б. Видно, что в этом случае критические линии "крыльев" фазовой диаграммы не сливаются с критической линией, ограничивающей область фазового перехода на плоскости $H_s = 0$, а подходят к плоскости $H_s = 0$ ниже этой линии, соединяясь друг с другом в критической точке R [31].

В заключение отметим, что различие критических явлений (например, критических индексов) вблизи критической линии, трикритической точки и критической точки является следствием разной топологии фазовой диаграммы метамгнетика вблизи этих точек [31]. Принципиальная необходимость рассмотрения фазовых диаграмм в трехмерном пространстве $H - H_s - T$ заключается в том, что в ряде случаев плоскость $H - T - H_s = 0$ представляет собой физически недоступную область фазовой диаграммы, а реальным экспериментальным условиям соответствует определенная поверхность "трехмерной" диаграммы. Такая ситуация реализуется, например, в диспрозиевом алюминате-гранате при $H \parallel [111]$.

*) Заметим, что в фазе F при $H_s \neq 0$ антиферромагнитный момент также не равен нулю. Поэтому деление фаз на антиферромагнитные и ферромагнитную в области $H_s \neq 0$ является в известном смысле условным.

§ 5. Метамагнитные переходы в редкоземельных кубических антиферромагнетиках. Диспрозиевый алюминат-гранат

В этом параграфе мы рассмотрим особенности метамагнитных переходов и другие магнитные свойства редкоземельных алюминатов-гранатов — антиферромагнетиков кубической симметрии, имеющих пространственную группу $O_h^{10} - Ia3d$. К ним относятся $Dy_3Al_5O_{12}$, $Ho_3Al_5O_{12}$, $Tb_3Al_5O_{12}$. Эти соединения обладают сложной неколлинеарной магнитной структурой (см., например, [54]). В элементарной ячейке граната редкоземельные ионы занимают 24 с-позиции с локальной симметрией окружения D_3 . Имеется шесть кристаллографически неэквивалентных с-позиций, различающихся ориентацией локальных осей анизотропии относительно осей кубического кристалла. Поэтому характер метамагнитных переходов существенным образом зависит от ориентации внешнего магнитного поля.

В качестве примера мы рассмотрим диспрозиевый алюминат-гранат, который является наиболее изученным кубическим метамагнетиком. Основным состоянием иона Dy^{3+} в кристаллическом поле является дублет, отделенный энергетическим интервалом 100 К от возбужденных состояний и обладающий сильной анизотропией g -фактора. В локальной системе координат (см. ниже рис. 9.17) компоненты g -фактора этого дублета равны $g_{zz} \approx 18$, $g_{xx} \sim g_{yy} \leq 0,5$. Поэтому ионы Dy^{3+} при низких T можно рассматривать как изинговские с осью анизотропии, лежащей вдоль локальных осей z_i , направления которых для различных неэквивалентных позиций соответствуют осям X, Y, Z кубического кристалла.

Магнитная структура $Dy_3Al_5O_{12}$ при $T < T_N = 2,5$ К и $H = 0$, полученная из нейтронографических измерений [55], изображена на рис. 9.15. Она представляет собой три группы взаимно ортогональных вложенных друг в друга магнитных подрешеток, направленных вдоль осей $\pm X, \pm Y, \pm Z$, со следующей ориентацией спинов [54]:

$$S_1 = -S_4 = -S_7 = S_{10} = [100],$$

$$S_2 = -S_5 = -S_8 = S_{11} = [010], \quad S_3 = -S_6 = -S_9 = S_{12} = [001].$$

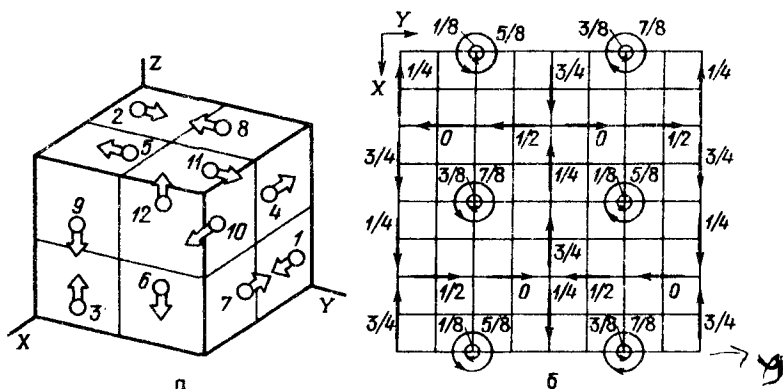


Рис. 9.15. Магнитная структура $Dy_3Al_5O_{12}$ [55] (а). Проекция элементарной ячейки на плоскость (001) (б); числа показывают высоту над плоскостью $Z = 0$ в долях длины ребра элементарной ячейки, кружки соответствуют спинам, направленным вдоль оси Z

Магнитная и кристаллографическая элементарные ячейки этой структуры совпадают.

Исследования магнитных взаимодействий в $Du_3Al_5O_{12}$ показали [56, 57], что они достаточно хорошо описываются гамильтонианом вида $I_{ij} S_i^z S_j^z$ с эффективным спином 1/2. При этом главный вклад в энергию основного состояния дает дипольное взаимодействие ($\sim 75\%$) [56].

Первые исследования метамагнитных переходов в $Du_3Al_5O_{12}$ были проведены в работах [16, 17] путем измерений кривых намагничивания при $H \parallel [100]$, $[110]$ и $[111]$. Было обнаружено, что при $T < 1,6$ К кривые $M(H)$ для всех трех направлений поля имеют скачок (при $N = 0$), соответствующий метамагнитному переходу 1-го рода, а при $T > 1,6$ К — становятся плавными. Эти экспериментальные факты хорошо описываются изложенной выше простой двухподрешеточной моделью изинговского антиферромагнетика. Температура $T = 1,6$ К соответствует в данном случае трикритической точке.

Предпринятые позднее более тщательные и всесторонние исследования $Du_3Al_5O_{12}$ показали, что его поведение оказывается более сложным и не укладывается в рамки простой двухподрешеточной модели.

В работах [56–62] проведены детальные измерения теплоемкости при $H \parallel [100]$, $[110]$, $[111]$ и кривых намагничивания $M(H)$, восприимчивости $\chi(H)$ при $H \parallel [111]$. На рис. 9.13 приведены экспериментальные фазовые $H - T$ -диаграммы диспрозиевого граната для $H \parallel [100]$, $[110]$ и $[111]$, полученные из этих данных [61, 62].

Магнитные конфигурации, реализующиеся в $Du_3Al_5O_{12}$ при различных ориентациях внешнего магнитного поля, изображены на рис. 9.16 [62]. Для их описания используются символы P , A и F , соответствующие пара-, антиферро- и ферромагнитным состояниям. Индексы d и m при P различают соответственно разупорядоченное и намагниченное состояния. Неэквивалентные антиферромагнитные состояния различаются численными индексами.

В результате магнитные конфигурации трех взаимно ортогональных групп подрешеток $Du_3Al_5O_{12}$ характеризуются триадой символов. Например, (A_1, A_1, A_1) соответствует состоянию, когда имеет место одинаковое антиферромагнитное упорядочение по трем взаимно ортогональным направлениям кубического кристалла.

Рассмотрим сначала фазовые диаграммы $Du_3Al_5O_{12}$ в поле $H \parallel [100]$ и $[110]$. Как видно из рис. 9.13 *а, б*, при $T > 1$ К они имеют такой же вид, как и для случая простой двухподрешеточной модели (рис. 9.9, *а*). Однако при $T < 1$ К для $H \parallel [100]$ и $T < 0,6$ К для $H \parallel [110]$ наблюдаются новые фазовые переходы, которым соответствуют на диаграмме линии, близкие к вертикальным. Причина этих переходов связана с многоподрешеточной магнитной структурой $Du_3Al_5O_{12}$ и объясняется следующим образом.

Например, при $H \parallel [001]$ с ростом поля в системе произойдет метамагнитный переход в состояние, в котором все спины подрешеток Z и $-Z$ будут направлены вдоль поля. При этом, поскольку внешнее поле практически не действует на спины подрешеток $\pm X$, $\pm Y$, они с понижением температуры будут упорядочиваться за счет собственного взаимодействия. Температуре упорядочения ($T'_N \approx 1$ К) соответствует вертикальная линия на фазовой диаграмме рис. 9.13, *а*, которая затем с ростом поля отклоня-

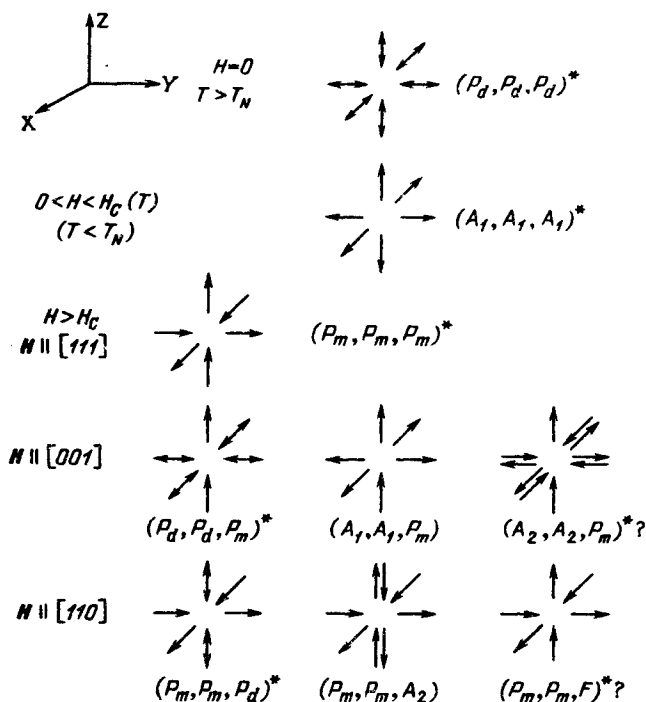


Рис. 9.16. Схематическое представление возможных магнитных состояний в кубическом трехосном антиферромагнетике [62]. Стабильные состояния, реализующиеся в $Du_3Al_5O_{12}$, отмечены звездочкой

ется к оси OH . Последнее обстоятельство связано с наличием малых поперечных по отношению к локальным z_i -осям компонент g -фактора (g_{xx} , g_{yy}) ионов Du^{3+} , а также неполного насыщения подрешеток $\pm Z$.

Аналогичное поведение $Du_3Al_5O_{12}$ имеет место и при $H \parallel [110]$ (рис. 9.13, б). Исследования новых магнитных фаз, возникающих в больших полях, лежащих вдоль осей типа $[001]$ и $[110]$, их энергии и устойчивости проводились в работах [60, 63].

Качественно иной тип фазовой диаграммы имеет место для $Du_3Al_5O_{12}$ при $H \parallel [111]$, что обусловлено взаимодействием внешнего магнитного поля с антиферромагнитным параметром порядка (см. § 9.4), которым в данном случае является величина

$$l = \sum_{(+)} m_z^l - \sum_{(-)} m_z^l,$$

где m_z^l — магнитные моменты ионов Du^{3+} вдоль локальной оси z_i ; суммирование в первом слагаемом производится по позициям, обозначенным на рис. 9.15 цифрами 1–3, 10–12, а во втором — по 4–9. В работах [52, 64] было показано, что симметрия граната допускает непосредственное взаимодействие l с внешним магнитным полем, приводя в термодинамическом потенциале к слагаемым вида $-lH_s(H)$. Величина $H_s(H) \sim$

$H_x H_y H_z$ есть индуцированное внешним полем неоднородное по элементарной ячейке эффективное поле (см. § 9.4).

Физическая причина возникновения такого поля состоит в том, что однородное внешнее магнитное поле различным образом взаимодействует с ионами Dy^{3+} , находящимися в кристаллографически неэквивалентных позициях. В результате ионы Dy^{3+} намагничиваются по-разному, приводя к появлению (за счет $R - R$ -взаимодействия) неоднородного эффективного поля, которое и взаимодействует с антиферромагнитным моментом.

При $H \parallel [111]$ (рис. 9.17) шесть неэквивалентных позиций ионов Dy^{3+} можно разбить на две группы, ионы в которых по-разному взаимодействуют с H (например, за счет различия поперечных компонент g -фактора ($g_{xx} \neq g_{yy}$)). Для $H = 3$ кЭ при $T = 1,3$ К величина H_s согласно [65] равна 2 Э .

Существование поля H_s экспериментально обнаружено при помощи рассеяния нейтронов [64] и измерений магнитострикции [66]. Эксперименты показали, что антиферромагнитный порядок сохраняется в области температур и полей, которая раньше считалась парамагнитной. Это иллюстрирует приведенная на рис. 9.18 полевая зависимость антиферромагнитного момента $l(H_i)$, полученная из нейтронографических измерений [64].

Таким образом, наличие эффективного поля H_s существенно меняет поведение $Dy_3Al_5O_{12}$ при $H \parallel [111]$, приводя к исчезновению фазового перехода 2-го рода при $T > 1,6$ К. На рис. 9.19 а приведена фазовая диа-

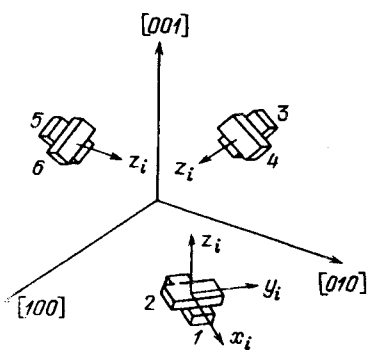


Рис. 9.17

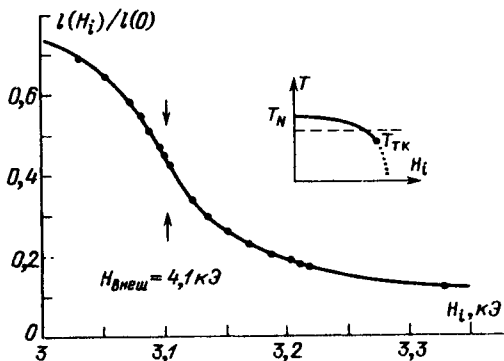


Рис. 9.18

Рис. 9.17. Ориентация локальных осей x_i, y_i, z_i шести неэквивалентных позиций редкоземельных ионов в гранатах

Рис. 9.18. Полевая зависимость антиферромагнитного момента l в $Dy_3Al_5O_{12}$ при $H \parallel [111]$, $T = 1,855$ К [64]. На вставке изображена фазовая $H-T$ -диаграмма

Рис. 9.19. Фазовая диаграмма $Dy_3Al_5O_{12}$ при $H \parallel [111]$: а - в пространстве H_i-H_s-T , б - на плоскости $H-T$ [64]

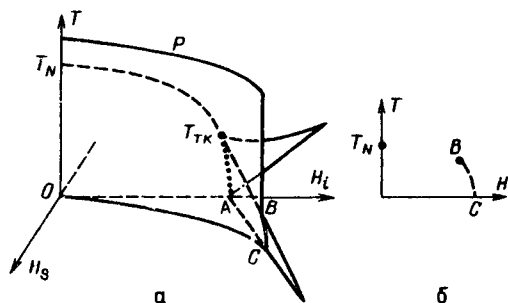


Рис. 9.19

грамма $Dy_3Al_5O_{12}$ в пространстве $H_i - H_s - T$ [64], где H_i – однородное поле, взаимодействующее только с суммарной намагниченностью, H_s – неоднородное поле, взаимодействующее с антиферромагнитным моментом l (staggered field). Поверхность P , определяемая уравнением $H_s = H_s(H) \sim \sim H^3$, представляет собой физическую поверхность, в которой реально производятся измерения при $H \parallel [111]$. Линия пересечения этой поверхности с одним из "крыльев" фазовой $H_i - H_s - T$ -диаграммы определяет линию фазового перехода 1-го рода, которая заканчивается в критической точке B . Таким образом, линии фазового перехода 2-го рода на фазовой диаграмме нет. Адекватная фазовая диаграмма диспрозиевого граната при $H \parallel [111]$ изображена на рис. 9.19, б [64].

Она позволяет объяснить наблюдаемое в [56–62] отличие аномалий теплоемкости и восприимчивости от λ -аномалий, присутших фазовому переходу 2-го рода. Рассмотренная картина поведения $Dy_3Al_5O_{12}$ хорошо объясняет также необычные гистерезисные эффекты, наблюдаемые в $Dy_3Al_5O_{12}$ в поле $H \parallel [111]$ [67–69]. В данном случае поле H_s приводит к различию энергий двух антиферромагнитных фаз (A^+ и A^-), одна из которых (A^+) стабилизируется большим положительным внешним полем, а другая (A^-) – отрицательным полем [69].

Значительное внимание при исследовании диспрозиевого граната уделялось его поведению вблизи трикритических точек и критических линий на фазовой диаграмме [70–74].

§ 6. Метамагнитные переходы в ромбических антиферромагнетиках. Редкоземельные ортоалюминаты

В этом параграфе мы рассмотрим метамагнитные переходы в четырех-подрешеточных неколлинеарных метамагнетиках ромбической симметрии. К ним относятся редкоземельные ортоалюминаты ($TbAlO_3$, $DyAlO_3$) и ортокобальтаты ($TbCoO_3$, $DyCoO_3$), которые имеют искаженную структуру перовскита и описываются пространственной группой $D_{2h}^{16} - Pbnm$ (см. гл. 14). Характерной особенностью указанных метамагнетиков является наличие в них двухступенчатых метамагнитных переходов при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости ab кристалла.

Отметим, что в рассматриваемых метамагнетиках, в отличие от редкоземельных алюминатов-гранатов, отсутствует взаимодействие антиферромагнитного параметра порядка с однородным внешним магнитным полем, так как группа магнитной симметрии, описывающая их магнитную структуру, содержит элемент – инверсия X обращение времени (IT).

Рассмотрим в качестве примера ортоалюминаты тербия и диспрозия. В этих кристаллах редкоземельные ионы Tb^{3+} и Dy^{3+} с хорошей точностью можно рассматривать как изинговские с осью анизотропии, лежащей в ab -плоскости под углом $\pm\alpha_0$ к a -оси [19, 20, 75–77]. Знаки " \pm " относятся к двум кристаллографически неэквивалентным позициям (рис. 9.20).

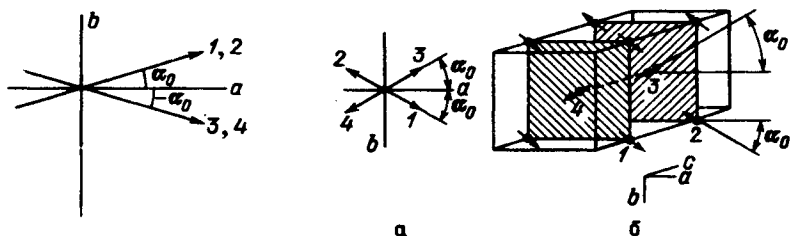


рис. 9.20. Направления изинговских осей ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} в ортоалюминатах и ортоферритах

рис. 9.21. Магнитная структура изинговского антиферромагнетика $TbAlO_3$ [78]: a – ориентация магнитных моментов подрешеток в антиферромагнитной фазе Γ_5 ($A_y^R G_x^R$), δ – магнитная элементарная ячейка

Магнитные моменты ионов Tb^{3+} в $TbAlO_3$ упорядочиваются ниже $T_N = 3,8$ К по представлению Γ_5 ($A_y^R G_x^R$) группы D_{2h}^{16} *); угол α_0 , определяющий ориентацию изинговских осей, составляет 36° [19, 75–77]. На рис. 9.21 изображена магнитная структура $TbAlO_3$ в модели 4-х подрешеток и его элементарная ячейка [78]. Аналогичную магнитную структуру имеет и $DyAlO_3$ ($T_N = 3,52$ К, $\alpha_0 = 60^\circ$) [20, 76, 77].

При описании фазовых превращений в рассматриваемых ортоалюминатах будем характеризовать магнитные конфигурации системы магнитными моментами 4-х редкоземельных подрешеток (в расчете на 1 ион) m_α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$), лежащих вдоль соответствующих изинговских осей, положительные направления которых показаны на рис. 9.20. Компоненты базисных векторов R-подсистемы F^R, C^R, A^R, G^R , связаны с m_α соотношениями

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} F_x^R \\ C_y^R \end{pmatrix} &= \frac{1}{4} (m_1 + m_2 + m_3 + m_4) \begin{pmatrix} \cos \alpha_0 \\ \sin \alpha_0 \end{pmatrix}, \\
 \begin{pmatrix} C_x^R \\ F_y^R \end{pmatrix} &= \frac{1}{4} (m_1 + m_2 - m_3 - m_4) \begin{pmatrix} \cos \alpha_0 \\ \sin \alpha_0 \end{pmatrix}, \\
 \begin{pmatrix} A_x^R \\ G_y^R \end{pmatrix} &= \frac{1}{4} (m_1 - m_2 - m_3 + m_4) \begin{pmatrix} \cos \alpha_0 \\ \sin \alpha_0 \end{pmatrix}, \\
 \begin{pmatrix} G_x^R \\ A_y^R \end{pmatrix} &= \frac{1}{4} (m_1 - m_2 + m_3 - m_4) \begin{pmatrix} \cos \alpha_0 \\ \sin \alpha_0 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Гермодинамический потенциал неравновесного состояния исследуемой системы, полученный по аналогии со случаем, рассмотренным в § 9.2,

*) Величины A_y^R и G_x^R являются компонентами базисных векторов редкоземельных ионов (см. их определение в гл. 14), преобразующихся по представлению Γ_5 группы D_{2h}^{16} и представляющих в данном случае параметры антиферромагнитного упорядочения.

имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi(m_\alpha) = & \Phi_0 + 1/4[-H_x \cos \alpha_0(m_1 + m_2 + m_3 + m_4) - \\ & - H_y \sin \alpha_0(m_1 + m_2 - m_3 - m_4) - 1/2 \lambda_{11}(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 + m_4^2) - \\ & - \lambda_{12}(m_1 m_2 + m_3 m_4) + \lambda_{13}(m_1 m_3 + m_2 m_4) - \\ & - \lambda_{14}(m_1 m_4 + m_2 m_3) - T \sum_{\alpha} S(m_\alpha/\mu)], \end{aligned} \quad (2)$$

где H_x, H_y — компоненты внешнего поля вдоль a - и b -осей соответственно, $\lambda_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$) — константы R-R-взаимодействия, для которых $\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}$ и $\lambda_{\alpha\alpha} = \lambda_{11}, \lambda_{12} = \lambda_{34}, \lambda_{13} = \lambda_{24}, \lambda_{14} = \lambda_{23}$.

Исследуем на основе термодинамического потенциала (2) метаманнитные фазовые переходы в системе при $T = 0$ для различных направлений внешнего поля и построим соответствующие фазовые диаграммы на плоскости H_x - H_y . При $T = 0$ равновесные значения магнитных моментов m_α находятся из уравнений $m_\alpha = \mu \text{sign}(H_\alpha^{\text{эф}})$, в которых эффективные поля определяются выражением

$$H_\alpha^{\text{эф}} = H_x \cos \alpha_0 \pm H_y \sin \alpha_0 + \sum_{\beta} \lambda_{\alpha\beta} m_\beta, \quad (3)$$

где знаки "±" относятся соответственно к $\alpha = 1, 2$ и $\alpha = 3, 4$. В результате получим следующие фазы*):

а) антиферромагнитная фаза $A(A_y^R G_x^R)$, в которой $m_1 = m_3 = -m_2 = -m_4 = \nu\mu$, где $\nu = \pm 1$;

б) антиферромагнитная фаза $A'(A_x^R G_y^R)$, в которой $m_1 = m_4 = -m_2 = -m_3 = \nu\mu$, где $\nu = \pm 1$. Области устойчивости фаз A и A' определяются из условия $H_3^{\text{эф}} < 0$ для $\nu = 1$ (или $H_4^{\text{эф}} < 0$ для $\nu = -1$). Для определенности мы будем считать, что при $H = 0$ более выгодной является фаза A , что накладывает на константы R-R-взаимодействия условие $\lambda_{14} < \lambda_{13}$;

в) ферромагнитная фаза $B(F_x^R C_y^R)$ ($m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = \mu$) устойчива в области $H_{3,4}^{\text{эф}} > 0$;

г) ферромагнитная фаза $C(F_y^R C_x^R)$ ($m_1 = m_2 = -m_3 = -m_4 = \mu$) устойчива в области $H_{3,4}^{\text{эф}} < 0$;

д) промежуточная фаза $D(F_{x,y}^R, C_{x,y}^R, A_{x,y}^R, G_{x,y}^R)$, в которой $m_1 = m_2 = \mu, -m_4 = m_3 = \nu\mu$, где $\nu = \pm 1$. Область ее устойчивости задается неравенствами ($\nu = 1$) $H_{2,3}^{\text{эф}} > 0, H_4^{\text{эф}} < 0$. Промежуточная фаза D и антиферромагнитные фазы A и A' являются двукратно вырожденными.

Условиями перекрытия областей устойчивости фаз A - D, D - B, D - C является $\lambda_{11} > 0$, фаз A - B $\lambda_{13} + \lambda_{11} > 0$ и фаз A - C $\lambda_{11} - \lambda_{14} > 0$.

Линии метаманнитных фазовых переходов на плоскости H_x - H_y получим, приравняв энергии соответствующих фаз,

$$\begin{aligned} A \leftrightarrow D: & H_x \cos \alpha_0 + H_y \sin \alpha_0 = \mu(-\lambda_{12} + \lambda_{13} - \lambda_{14}), \\ D \leftrightarrow B: & H_x \cos \alpha_0 - H_y \sin \alpha_0 = \mu(-\lambda_{12} - \lambda_{13} - \lambda_{14}), \\ D \leftrightarrow C: & H_x \cos \alpha_0 - H_y \sin \alpha_0 = \mu(\lambda_{12} - \lambda_{13} - \lambda_{14}), \\ A \leftrightarrow B: & H_x \cos \alpha_0 = \mu(-\lambda_{12} - \lambda_{14}), \quad A \leftrightarrow C: H_y \sin \alpha_0 = \mu(-\lambda_{12} + \lambda_{13}). \end{aligned} \quad (4)$$

*) Мы здесь рассматриваем случай $H_x > 0$ и $H_y > 0$.

Рис. 9.22. Фазовая H_x - H_y -диаграмма четырехподрешеточного изинговского антиферромагнетика ($T = 0$)

В зависимости от параметров системы возможны различные типы фазовых диаграмм на плоскости H_x - H_y . Типичная фазовая H_x - H_y -диаграмма системы приведена на рис. 9.22.

Общей чертой всех фазовых диаграмм является наличие двухступенчатых метамагнитных переходов ($A \rightarrow D \rightarrow B$ или $A \rightarrow D \rightarrow C$) в некотором интервале углов φ_H , задающих направление внешнего магнитного поля в ab -плоскости кристалла ($H_x = H \cos \varphi_H$, $H_y = H \sin \varphi_H$). Скачки намагниченности вдоль поля, возникающие при метамагнитных переходах, зависят от ориентации внешнего поля и определяются выражениями

$$\begin{aligned} \Delta M_H(A \rightarrow B) &= \mu \cos \alpha_0 \cos \varphi_H, & \Delta M_H(A \rightarrow D) &= \frac{1}{2} \mu \cos(\varphi_H - \alpha_0), \\ \Delta M_H(D \rightarrow B) &= \frac{1}{2} \mu \cos(\varphi_H + \alpha_0), & & \\ \Delta M_H(D \rightarrow C) &= -\frac{1}{2} \mu \cos(\varphi_H + \alpha_0), & \Delta M_H(A \rightarrow C) &= \mu \sin \alpha_0 \sin \varphi_H. \end{aligned} \quad (5)$$

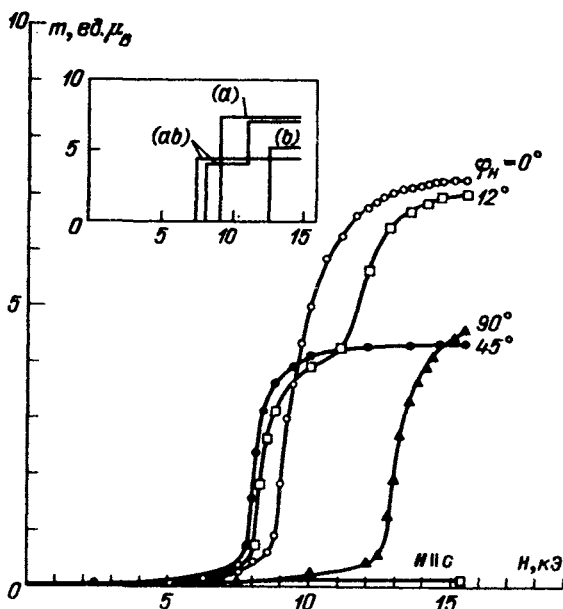
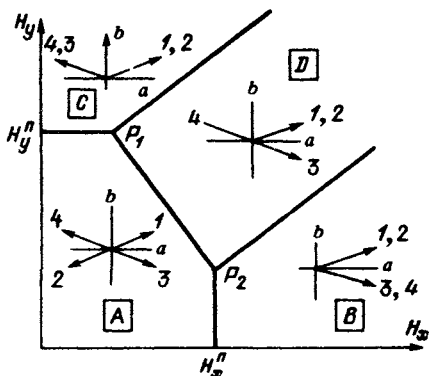


Рис. 9.23. Кривые намагничивания $TbAlO_3$ при $T = 1,5$ К в поле, лежащем в плоскости ab кристалла под углом φ_H к a -оси [19]. На вставке изображены теоретические кривые при $T = 0$

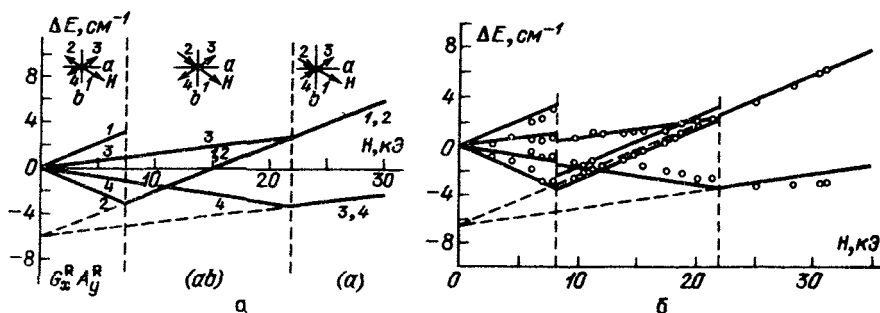


Рис. 9.24. Эффект Зеемана в $TbAlO_3$ при метамагнитных переходах в поле, лежащем в плоскости ab кристалла под углом $\varphi_H = 35^\circ$ к a -оси: a – теория, b – эксперимент [78]

На рис. 9.23 приведены кривые намагничивания $TbAlO_3$, измеренные при $T = 1,5$ К для различных направлений внешнего магнитного поля в ab -плоскости [19]. Подобные кривые намагничивания наблюдаются также для $DyAlO_3$ [20].

Удобным методом наблюдения метамагнитных фазовых переходов является исследование оптических спектров поглощения метамагнетика в магнитном поле и, в частности, эффекта Зеемана. Он дает непосредственную информацию о полевой зависимости энергетических уровней редкоземельного иона в каждой из магнитных подрешеток $E_\alpha^\pm = \pm \mu H_\alpha^3 \Phi$.

На рис. 9.24 показана схема зеемановского расщепления линий поглощения в $TbAlO_3$ при $T = 1,4$ К в поле, лежащем в ab -плоскости под углом $\varphi_H = \alpha_0$ к a -оси. Она наглядно иллюстрирует картину перестройки энергетических уровней редкоземельного иона при метамагнитных фазовых переходах и позволяет непосредственно определить константы R–R-взаимодействия [78].

Характерной чертой редкоземельных ортоалюминатов является наличие в них магнитоэлектрического эффекта, который часто используется для изучения метамагнитных переходов и критических явлений [79–82]*).

§ 7. Метамагнитные переходы в $f-d$ -системах.

Редкоземельные ортоферриты

Выше мы рассмотрели метамагнитные переходы в изинговских антиферромагнетиках только с одной редкоземельной подсистемой ($DyPO_4$, $TbAlO_3$ и т.д.). В таких соединениях метамагнитный переход представляет собой просто перемагничивание тех ионов, магнитные моменты которых направлены против внешнего магнитного поля.

*) Заметим, что магнитоэлектрический эффект и возможность появления индуцированного поля H_s являются взаимоисключающими эффектами, так как для первого необходимо наличие, а для второго отсутствие в магнитной группе соответствующей структуры элемента $I \cdot T$.

Если в кристалле имеется еще подсистема магнитоупорядоченных d -ионов, взаимодействующих с редкоземельными ионами (как, например, в TbFeO_3 , DyFeO_3), то магнитное поведение системы характеризуется рядом новых интересных особенностей. В этом случае метамагнитные переходы в редкоземельной подсистеме вызывают неустойчивость магнитной структуры ионов Fe^{3+} , проявляющуюся в виде спин-переориентационных переходов, которые происходят одновременно с метамагнитными и в свою очередь влияют на них. Этим обусловлено значительное уменьшение критических полей переходов по сравнению с ортоалюминатами и в некоторых случаях изменение характера самого метамагнитного перехода. Экспериментальные и теоретические исследования указанных фазовых превращений проводились в ортоферритах диспрозия [83], тербия [84–89], гербия [90–92].

Наиболее широким спектром магнитных свойств при низких температурах обладает ортоферрит тербия. В TbFeO_3 при низких температурах наблюдаются два спонтанных ориентационных фазовых перехода $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ [93–95]. В относительно слабом магнитном поле в этой же области температур возникает сложная и разнообразная система индуцированных внешним полем фазовых переходов, характеризуемых многокомпонентным параметром порядка, включающим в себя переменные железной и редкоземельной подрешеток.

Такое поведение TbFeO_3 связано с особенностями магнитных свойств редкоземельного иона Tb^{3+} в кристалле и обусловленной этим спецификой его взаимодействия с ионами Fe^{3+} . Основное состояние иона Tb^{3+} в кристаллическом поле ортоферрита представляет собой два синглета с расщеплением $\Delta_0 < 1 \text{ см}^{-1}$ [84] (случайный дублет), которые отделены от следующих возбужденных уровней энергетическим интервалом $E_1 \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$ [96]. Это позволяет при низких температурах рассматривать ион Tb^{3+} как сингловский, ось анизотропии которого лежит в плоскости ab кристалла под углом $\pm\alpha_0 = \pm 36^\circ$ к оси a [97, 84, 87]. Знаки "±" относятся к двум кристаллографически неэквивалентным позициям иона Tb^{3+} (рис. 9.20).

Взаимодействие $R\text{--Fe}$ (дипольное и обменное) приводит к расщеплению основного квазидублета иона Tb^{3+} только при выходе спинов ионов Fe^{3+} или их вектора антиферромагнетизма \mathbf{G} из плоскости ab и достигает максимума, когда спины ионов Fe^{3+} находятся в конфигурации Γ_2 ($G_z F_x$) [87, 97, 98] *). Анизотропия зеемановского расщепления основного состояния иона Tb^{3+} дает вклад в макроскопическую энергию анизотропии кристалла, возрастающий с понижением температуры как $1/T$. Этот вклад магнитную анизотропию стабилизирует фазу Γ_2 ($G_z F_x$) и является причиной спиновой переориентации $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ в TbFeO_3 при $T_{R1} \approx 6,5 \text{ K}$ [93].

Интересен механизм обратной переориентации спинов ионов Fe^{3+} $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$, возникающей при дальнейшем понижении температуры. Он связан с антиферромагнитным упорядочением ионов Tb^{3+} по представлению

*) Кроме расщепления основного квазидублета ионов Tb^{3+} , взаимодействие $R\text{--Fe}$ приводит к смещению вниз центра тяжести квазидублета за счет примешивания возбужденных состояний. Учет этого фактора важен для объяснения величин восприимчивости и намагнитченности TbFeO_3 вдоль c -оси [87, 89] (см. гл. 14).

$\Gamma_8(A_x^R G_y^R)$ при $T_{N2} \approx 3,5$ К, которое приводит к уменьшению восприимчивости ионов Tb^{3+} вдоль оси a , что делает фазу Γ_2 энергетически невыгодной и вызывает обратную переориентацию спинов ионов Fe^{3+} $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ при $T_{R2} \approx 3,1$ К [87].

В области антиферромагнитного упорядочения ионов Tb^{3+} ($T < T_{N2}$) в $TbFeO_3$ имеют место метамагнитные фазовые переходы в R-подсистеме, сопровождающиеся ориентационными переходами в Fe-подсистеме. Такие переходы наблюдались при исследовании кривых намагничивания $TbFeO_3$ [84, 85], на которых имели место скачки, соответствующие метамагнитным переходам (один скачок при $H \parallel a$ -оси и два – при $H \parallel b$ -оси). О непосредственной переориентации спинов Fe-подсистемы при указанных фазовых переходах свидетельствуют обнаруженные в [88] аномалии на полевой зависимости продольной магнитострикции $TbFeO_3$ при $H \parallel a$ - и b -оси.

Детальный анализ наблюдаемых в $TbFeO_3$ индуцированных полем метамагнитных и ориентационных переходов в области низких температур проведен в [84, 85, 88]. Рассмотрим их более подробно.

Будем характеризовать магнитное состояние $TbFeO_3$ безразмерным вектором антиферромагнетизма G для спинов ионов железа и магнитными моментами 4-х подрешеток Tb-подсистемы m_α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$), которые лежат вдоль соответствующих изинговских осей (рис. 9.20). Используя подход, изложенный в гл. 6 (см. также §§ 9.1, 9.2), термодинамический потенциал неравновесного состояния системы представим в виде (в расчете на 1 ион)

$$\Phi(G, m_\alpha) = \Phi_{Fe}(G) + \frac{1}{4} [-(H_x + \lambda G_z)(m_1 + m_2 + m_3 + m_4) \cos \alpha_0 - H_y(m_1 + m_2 - m_3 - m_4) \sin \alpha_0 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^4 m_\alpha \lambda_{\alpha\beta} m_\beta - T \sum_{\alpha=1}^4 S(m_\alpha/\mu)], \quad (1)$$

где

$$\Phi_{Fe}(G) = \frac{1}{2} K_{ac} G_z^2 - m_a G_z H_x \quad (2)$$

– термодинамический потенциал Fe-подсистемы при ориентации G в ac -плоскости кристалла, в котором $K_{ac} > 0$ – константа анизотропии ионов Fe^{3+} , m_a – величина слабоферромагнитного момента ионов Fe^{3+} вдоль a -оси*); $S(m_\alpha/\mu)$ – энтропия двухуровневой системы, определяемая формулой (9.1.15); $\mu \approx g_J \mu_B J = 9 \mu_B$. Константы R–R-взаимодействия обладают теми же свойствами симметрии, что и для ортоалюминатов (см. (9.6.2)). Величина λG_z в (1) представляет собой эффективное поле, действующее на ионы Tb^{3+} со стороны Fe-подсистемы**).

При $H = 0$ и $T < T_{R2}$ устойчивой является фаза, в которой ионы Tb^{3+} антиферромагнитно упорядочены по представлению $\Gamma_8(A_x^R G_y^R)$, а магнитная конфигурация Fe-подсистемы соответствует представлению $\Gamma_4(G_x, F_z)$.

*) В Φ_{Fe} опущены малые слагаемые $\chi_1 H^2$, которые в исследуемой области полей несущественны (χ_1 – поперечная восприимчивость Fe-подсистемы).

**) В работе [88] исследован случай более сложного R–Fe-взаимодействия, включающего в себя как анизотропные взаимодействия, так и изотропный R–Fe-обмен.

В ней вектор антиферромагнетизма G ионов Fe^{3+} лежит вдоль a -оси кристалла, а вектор слабого ферромагнетизма F — вдоль c -оси. Компоненты базисных векторов A_x^R и G_y^R связаны с магнитными моментами подрешеток m_α соотношениями (9.6.1).

Рассмотрим на основе термодинамического потенциала (1) магнитные превращения в TbFeO_3 при $T = 0$ в полях $H \parallel a$ -оси и $H \parallel b$ -оси. Равновесные значения магнитных моментов редкоземельных подрешеток m_α определяются как $m_\alpha = \mu \text{sign}(H_\alpha^{\text{эф}})$, где $H_\alpha^{\text{эф}}$ — эффективное поле, действующее на ионы Tb^{3+} ,

$$H_\alpha^{\text{эф}} = (H_x + \lambda G_z) \cos \alpha_0 \pm H_y \sin \alpha_0 + \sum_{\beta=1}^4 \lambda_{\alpha\beta} m_\beta. \quad (3)$$

Равновесная ориентация вектора G , характеризующаяся углом отклонения θ от оси c в ac -плоскости, находится из условий $\partial\Phi/\partial\theta = 0$, $\partial^2\Phi/\partial\theta^2 > 0$.

$H \parallel a$ -оси. В этом случае возможны две фазы.

Фаза A , реализующаяся при больших полях, в которой редкоземельная подсистема намагничена вдоль оси a и имеет конфигурацию $\Gamma_2(F_x^R C_y^R)$ ($m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = \mu$); Fe-подсистема имеет конфигурацию $\Gamma_2(G_z F_x)$ ($\cos \theta = 1$).

Фаза B , в которой ионы Tb^{3+} имеют антиферромагнитную конфигурацию $A_x^R G_y^R$ ($m_1 = -m_2 = -m_3 = m_4 = \mu$), а Fe-подсистема находится в угловой конфигурации $\Gamma_{42}(G_{zx} F_{xz})$, характеризуемой $\cos \theta = m_a H_x / K_{ac}$.

Пороговое поле, при котором происходит фазовый переход 1-го рода между фазами A и B , представляющий собой метамагнитный переход $F_x^R C_y^R \rightarrow F_x^R C_y^R$ в редкоземельной подсистеме и ориентационный переход $F_{xz} F_{zx} \rightarrow G_z F_x$ в Fe-подсистеме (рис. 9.25, a), равно

$$H_1^a \approx [-\mu^2(\lambda_{12} + \lambda_{13}) - \mu\lambda \cos \alpha_0 + 1/2 K_{ac}] (\mu \cos \alpha_0 + m_a)^{-1}. \quad (4)$$

Это меньше соответствующего порогового поля в ортоалюминате (см. § 9.6) примерно на величину $\lambda - K_{ac}/2\mu \cos \alpha_0$ (так как $m_a \ll \mu$), которая для TbFeO_3 составляет 3,9–0,8 = 3,1 кЭ [89].

$H \parallel b$ -оси. В этом случае возможны три фазы.

Фаза A , реализующаяся при больших полях, в которой магнитная структура редкоземельной и железной подсистемы описываются приводимым представлением $\Gamma_{43}(G_x F_{zy}, F_y^R C_x^R)$. В этой фазе редкоземельная подсистема намагничена вдоль оси b , а вектор антиферромагнетизма ионов Fe^{3+} лежит вдоль a -оси ($\cos \theta = 0$).

Фаза B , в которой магнитная структура железной подсистемы такая же, как и в фазе A , а магнитная структура редкоземельной подсистемы имеет антиферромагнитную конфигурацию $A_x^R G_y^R$ ($m_1 = -m_2 = -m_3 = m_4 = \mu$).

Промежуточная фаза C , в которой вектор антиферромагнетизма ионов Fe^{3+} лежит вдоль оси c (конфигурация $\Gamma_{23}(G_z F_{xy})$), а магнитная структура редкоземельной подсистемы имеет сложную конфигурацию $F_{xy}^R C_{yx}^R A_{xy}^R G_{yx}^R$. Эта фаза является двукратно вырожденной; в ней $\cos \theta = 1$, $m_1 = m_2 = -m_3 = m_4 = \mu$ или $\cos \theta = -1$, $m_1 = -m_2 = -m_3 = -m_4 = \mu$. Пороговые поля, при которых происходят фазовые переходы 1-го

рода между соответствующими фазами, равны

$$H_I^b = \mu(-\lambda_{12} - \lambda_{13} + \lambda_{14}) \csc \alpha_0 - \lambda \operatorname{ctg} \alpha_0 + K_{ac} \mu^{-1} \csc \alpha_0 \quad (5)$$

– переход $B \rightarrow C$,

$$H_{II}^b = \mu(-\lambda_{12} + \lambda_{13} + \lambda_{14}) \csc \alpha_0 + \lambda \operatorname{ctg} \alpha_0 - K_{ac} \mu^{-1} \csc \alpha_0 \quad (6)$$

– переход $C \rightarrow A$ и

$$H_{III}^b = \mu(-\lambda_{12} + \lambda_{14}) \csc \alpha_0 \quad (7)$$

– переход $B \rightarrow A$.

В случае $H_I^b < H_{III}^b$ переход из антиферромагнитной фазы B в ферромагнитную фазу A осуществляется через промежуточную фазу C , что и имеет место в TbFeO_3 . Это проявляется в виде двухступенчатого метамагнитного перехода при $H \parallel b$ -оси, сопровождающегося переориентацией спинов ионов Fe^{3+} от a -оси к c -оси и обратно (рис. 9.25, б). Физическая причина такого сложного характера фазовых превращений в TbFeO_3 при $H \parallel b$ -оси обусловлена возникающей неэквивалентностью двух направленных против внешнего поля подрешеток ионов Tb^{3+} относительно сколь угодно малой деформации магнитной структуры Fe -подсистемы, создающей на редкоземельных ионах дополнительное эффективное поле (λG_z) вдоль a -оси. Это и приводит к неодновременному перемагничиванию редкоземельных подрешеток, которые в свою очередь, действуя на спины ионов Fe^{3+} , вызывают их переориентацию к оси c .

Характерной особенностью ориентационных переходов в Fe -подсистеме, сопровождающих метамагнитные переходы, как при $H \parallel a$, так и при $H \parallel b$, является то, что они происходят фактически в эффективном поле, создаваемом редкоземельными ионами, а не за счет непосредственного действия внешнего поля на спины ионов Fe^{3+} .

Это связано с тем, что в рассматриваемой области полей ($5 - 10$ кЭ) $m_a H \ll \mu \lambda$.

Интересно, что в TbFeO_3 метамагнитные фазовые переходы сопровождаются также значительными скачками угла сдвига магнитных подрешеток ио-

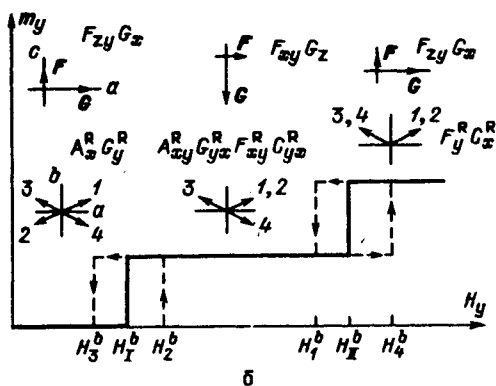
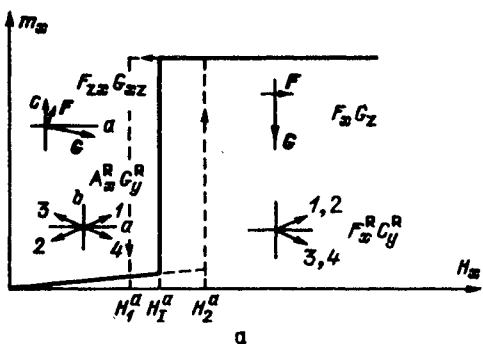


Рис. 9.25. Кривые намагничивания TbFeO_3 при $T = 0$ К, $H \parallel a$ -оси (а) и $H \parallel b$ -оси (б) (схематически)

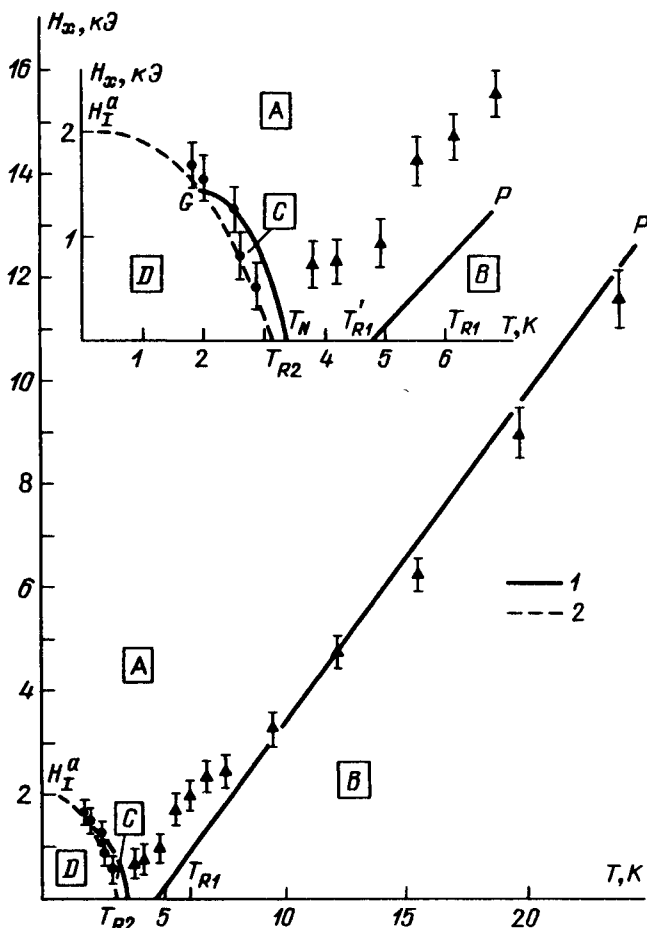


Рис. 9.26. Экспериментальные и теоретические фазовые H - T -диаграммы $TbFeO_3$ при $H \parallel a$ -оси [89]: 1 – линии фазовых переходов 2-го рода, 2 – линии фазовых переходов 1-го рода

нов железа. Более детальный анализ $TbFeO_3$ [88] с учетом изотропного обменного R - Fe -взаимодействия показывает, что изменение угла скоса Fe -подрешеток при этих переходах может достигать 100%.

При конечных температурах анализ фазовых переходов в $TbFeO_3$ значительно усложняется и полностью может быть проведен только численными методами. Фазовые H - T -диаграммы тербиевого ортоферрита исследовались в работах [84, 89].

На рис. 9.26 приведена фазовая H - T -диаграмма $TbFeO_3$ при $H \parallel a$ -оси [89]. Из нее видно, что с повышением температуры характер метамагнитного и сопровождающего его ориентационного переходов меняется и становится сложнее.

Сначала на линии GT_{R2} происходит ориентационный переход 1-го рода $\Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$ в Fe-подсистеме, сопровождающийся скачкообразным уменьшением антиферромагнитного момента R-подсистемы, и затем на линии GT_N антиферромагнитный момент R-подсистемы плавно (путем фазового перехода 2-го рода) обращается в нуль. При температурах выше точки антиферромагнитного упорядочения ионов Tb^{3+} в $TbFeO_3$ имеет место обычный индуцированный внешним полем $H \parallel a$ -оси ориентационный переход $\Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$, который соответствует линии $T'_{R1}P$ на фазовой диаграмме.

В заключение отметим, что рассмотренные в этом параграфе метамагнитные и ориентационные фазовые переходы интересно проанализировать с точки зрения поведения нижних энергетических уровней редкоземельных ионов, определяемых как $E_\alpha = \pm \mu H_\alpha^{3\Phi}$, где $H_\alpha^{3\Phi}$ задается соотношением (3). Например, при $H \parallel a$ -оси как показано в [88], в достаточно больших полях все нижние уровни ионов Tb^{3+} одинаково расщеплены. Уменьшение внешнего поля неизбежно привело к пересечению их нижних уровней, если бы в системе не было фазовых переходов (см. рис. 2 из [88]).

Такое пересечение (сближение) нижних уровней ионов в магнитном кристалле энергетически невыгодно и может привести к неустойчивости магнитной структуры (магнитный аналог эффекта Яна – Теллера (§ 11.1)). Возникающая в результате развития неустойчивости магнитная структура вызывает расталкивание нижних уровней. В данном случае такая неустойчивость проявляется при $H = H_I^a$ как ориентационный переход в Fe-подсистеме и метамагнитный переход в редкоземельной подсистеме.

С этой точки зрения рассмотренные фазовые переходы похожи на структурные фазовые переходы ян-теллеровского типа. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены в гл. 11:

СИНГЛЕТНОЕ ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ И ИНДУЦИРУЕМЫЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК

В главе 3 были рассмотрены магнитные свойства изолированных ионов с синглетным основным состоянием, которое обычно возникает в результате расщепления основного мультиплета некрамеровских ионов кристаллическим полем. Известными примерами таких ионов являются Pr^{3+} в гексагональном или кубическом кристаллических полях, Tm^{3+} или Tb^{3+} в кубическом поле. В этой главе мы рассмотрим некоторые свойства систем взаимодействующих ионов с синглетным основным состоянием. Кооперативные явления в синглетных магнетиках рассмотрены в работах [1–13]. Трамел [1, 2] и Блини [3, 4] определили новый тип магнитного порядка – “индуцируемый магнитный порядок”, в установлении которого обменное взаимодействие играет такую же роль, как магнитное поле в индуцировании намагниченности в ванфлековских парамагнетиках.

В § 8.2 приведено условие возникновения магнитного порядка для ионов с синглетным основным состоянием $\lambda\chi_{\text{ВФ}} > 1$, где λ – обменная константа, $\chi_{\text{ВФ}}$ – ванфлековская восприимчивость иона. Известно, что $\chi_{\text{ВФ}}$ стремится к конечному пределу при $T \rightarrow 0$. Отсюда сразу следует, что для возникновения магнитного порядка необходимо, чтобы $\lambda > \lambda_{\text{min}} = 1/\chi_{\text{ВФ}} (T=0)$.

§ 1. Двухуровневая модель синглетного магнетизма

Рассмотрим двухуровневую модель для спектра редкоземельного иона (рис. 10.1). Пусть волновые функции уровней будут $\langle A|$ и $\langle B|$; 2Δ – энергия, разделяющая уровни A и B , определяется только кристаллическим полем.

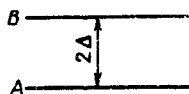


Рис. 10.1. Схема уровней

Гамильтониан системы взаимодействующих ионов представим в виде

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_{\text{кр}}^i - \frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij} J_i J_j + g_J \mu_B H \sum_i J_i, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем магнитным ионам. Так же как в § 6.1, введем вспомогательный гамильтониан

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} + g_J \mu_B h' \sum_i J_i \quad (2)$$

и представим его в виде

$$\mathcal{H}' = \sum_i (\mathcal{H}_{\text{кр}}^i + g_J \mu_B h_{\tau} J_i) + N \lambda m^2 / 2 + V, \quad (3)$$

где V , λ определяются формулами (6.2.5), (9.1.6), $m = -g_J \mu_B \langle J \rangle$,

$$h_{\tau} = H + \lambda m + h', \quad (3a)$$

N — число редкоземельных ионов в системе.

В приближении молекулярного поля задача сводится к определению спектра одночастичного гамильтониана

$$\mathcal{H}_i' = \mathcal{H}_{\text{кр}}^i + g_J \mu_B h_{\tau} J_i \quad (4)$$

с последующим вычислением термодинамического потенциала при помощи методов, изложенных в главе 6.

Пусть

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{кр}} |A\rangle &= -\Delta |A\rangle, \quad \mathcal{H}_{\text{кр}} |B\rangle = \Delta |B\rangle, \\ \langle A | J_x | B \rangle &= \langle A | J_y | B \rangle = 0, \quad -g_J \mu_B \langle A | J_z | B \rangle = i\mu. \end{aligned} \quad (5)$$

Очевидно также, что

$$\langle A | J | A \rangle = \langle B | J | B \rangle = 0.$$

Учитывая (1)–(5), запишем уравнение для спектра иона в поле

$$\begin{vmatrix} -\Delta - E & -i\mu h_{\tau z} \\ i\mu h_{\tau z} & \Delta - E \end{vmatrix} = 0, \quad (6)$$

откуда

$$E = \pm (\Delta^2 + \mu^2 h_{\tau z}^2)^{1/2} \equiv \pm \tilde{\Delta}. \quad (7)$$

Для дальнейшего удобно ввести безразмерный параметр

$$Q = \mu^2 \lambda / \Delta,$$

характеризующий отношение величины обменного взаимодействия и кристаллического поля.

Представим волновые функции иона в поле h_{τ} в виде

$$\begin{aligned} \langle 1 | &= \exp(i\pi/4) \cos(\chi/2) \langle A | + \exp(-i\pi/4) \sin(\chi/2) \langle B |, \\ \langle 2 | &= -\exp(i\pi/4) \sin(\chi/2) \langle A | + \exp(-i\pi/4) \cos(\chi/2) \langle B |, \end{aligned} \quad (8)$$

где χ — угол, определяемый формулой

$$\operatorname{tg} \chi = \mu h_{\tau z} / \Delta. \quad (9)$$

Входящая в выражения (3)–(9) величина m является параметром порядка макроскопической системы. В дальнейшем будем часто представлять в безразмерном виде $\sigma = m_z / \mu$ ее z -компоненту.

Термодинамический потенциал (в расчете на 1 ион) вычисляется по формулам (6.1.13), (6.1.14):

$$\Phi(m_z) = F(m_z, h_{\tau z}) + m_z h_z', \quad (10)$$

$$F(m_z, h_{\tau z}) = \lambda m_z^2 / 2 - T \ln(2 \operatorname{ch}(\tilde{\Delta}/T)), \quad (11)$$

$$m_z = -\partial F / \partial h_z'.$$

Очевидно, в равновесии $m_x = m_y = 0$. Подставляя (11) в (10), получим

$$\Phi(m_z) = -m_z H_z - \lambda m_z^2 / 2 - T \ln(2 \operatorname{ch}(\tilde{\Delta}/T)) + m_z h_{tz}, \quad (12)$$

$$m_z = (\partial \tilde{\Delta} / \partial h_{tz}) \operatorname{th}(\tilde{\Delta}/T). \quad (12a)$$

Энтропия системы, согласно (6.2.26), равна

$$S = \ln(2 \operatorname{ch}(\tilde{\Delta}/T)) - m_z h_{tz} / T - (\Delta^2 / T \tilde{\Delta} \operatorname{tg}(\tilde{\Delta}/T)). \quad (13)$$

Рассмотрим сначала основные свойства системы при $T = 0$. Термодинамический потенциал при $T \rightarrow 0$ стремится к

$$\Phi(m_z) = -m_z H - \lambda m_z^2 / 2 - \tilde{\Delta}(h_{tz}) + m_z h_{tz}, \quad (14)$$

где h_{tz} и $\tilde{\Delta}(h_{tz})$ определяются при помощи уравнения (12a), сводящегося к следующему:

$$m_z = \mu^2 h_{tz} (\Delta^2 + \mu^2 h_{tz}^2)^{-1/2}, \quad (15)$$

откуда

$$h_{tz} = (\Delta/\mu)(1 - \sigma^2)^{-1/2} \sigma, \quad (16)$$

$$\tilde{\Delta} = \Delta(1 - \sigma^2)^{-1/2}. \quad (17)$$

Подставляя выражения (16) и (17) в (14), получим

$$\Phi(\sigma) = -\mu \sigma H - \lambda \mu^2 \sigma^2 / 2 - \Delta(1 - \sigma^2)^{1/2}. \quad (18)$$

Выражение (18) представляет собой термодинамический потенциал неравновесного состояния рассматриваемой системы.

Равновесные фазы вместе с их условиями устойчивости можно определить при помощи минимизации полученного термодинамического потенциала:

1. Фаза $\sigma = 0$ устойчива при $Q < 1$.
2. Фаза $\sigma = \pm(1 - Q^{-2})^{1/2}$ устойчива при $Q > 1$.

Таким образом, критическое значение обменного параметра, при котором происходит переход от неупорядоченного к упорядоченному состоянию, есть

$$\lambda_{кр} = \Delta/\mu^2 \text{ или } Q_{кр} = 1. \quad (19)$$

Если рассматривать Δ как параметр, характеризующий величину кристаллического поля, то такая модель наглядно демонстрирует конкуренцию обменного взаимодействия и кристаллического поля в установлении магнитного порядка в системе. В частности, она показывает, что кристаллическое поле стремится уничтожить магнитный порядок в системе.

Полезно привести также разложение термодинамического потенциала (18) в ряд по величине $\sigma = m_z/\mu$:

$$\Phi = -\Delta + \Delta(1 - Q)\sigma^2/2 + \Delta\sigma^4/8 + \dots \quad (20)$$

Полученное выражение представляет собой хорошо известный в теории фазовых переходов потенциал Ландау. Тот факт, что коэффициент при σ^4 является положительной величиной, оправдывает пренебрежение высшими членами разложения при условии, что $|1 - Q| \ll 1$. Коэффициент при σ^2 меняет знак при прохождении через "порог", как это и положено в теории Ландау.

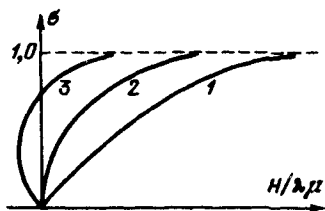
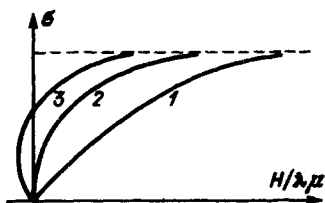


Рис. 10.2. Кривые намагничивания при $T = 0$ и различных соотношениях между обменным взаимодействием и кристаллическим полем: 1 - $Q < 1$, 2 - $Q = 1$, 3 - $Q > 1$

Рис. 10.3. Кривые намагничивания при различных температурах ($Q > 1$): 1 - $T > T_C$, 2 - $T = T_C$, 3 - $T < T_C$

На рис. 10.2 изображены кривые намагничивания системы при разных значениях параметра Q , полученные при помощи термодинамического потенциала (18). Аналитически эти кривые выражаются простой формулой

$$H/\lambda\mu = -\sigma + Q^{-1}\sigma(1 - \sigma^2)^{-1/2}. \quad (21)$$

Рассмотрим теперь фазовую диаграмму и кривые намагничивания синглетного магнетика при $T \neq 0$.

Явная зависимость термодинамического потенциала от m имеет при $T \neq 0$ громоздкий вид, поэтому для вычисления равновесных фаз и уравнения состояния (т.е. кривых намагничивания) мы воспользуемся потенциалом $F(h', m)$, согласно методу, изложенному в § 6.1.

Уравнение (12а) при $h' = 0$ дает ($m_x = m_y = 0$)

$$\sigma = \mu(H + \lambda\mu\sigma)\tilde{\Delta}^{-1}\text{th}(\tilde{\Delta}/T). \quad (22)$$

Условие устойчивости имеет вид

$$1 - \mu^2\lambda\tilde{\Delta}^{-1}\text{th}(\tilde{\Delta}/T) - \lambda\mu^2\sigma\partial(\tilde{\Delta}^{-1}\text{th}(\tilde{\Delta}/T))/\partial\sigma \geq 0, \quad (23)$$

$$\text{где } \tilde{\Delta}(\sigma) = (\Delta^2 + \lambda^2\mu^4\sigma^2)^{1/2}. \quad (24)$$

Рассмотрим равновесные свойства системы при $H = 0$. Равновесные фазы определяются уравнением (22).

1. Фаза $\sigma = 0$ устойчива при

$$1 - Q\text{th}(\Delta/T) > 0, \quad (25)$$

т.е. при $T > T_C$, где критическая температура T_C (точка Кюри) определяется формулой

$$T_C = \Delta(\text{arth } Q^{-1})^{-1}, \quad (26)$$

Здесь $x = \text{arth } y$ — обратный гиперболический тангенс, который может быть представлен в виде

$$x = \frac{1}{2} \ln((1+y)/(1-y)), \quad |y| < 1.$$

2. Фаза $\sigma = \sigma(T) \neq 0$, где $\sigma(T)$ определяется в параметрической форме уравнениями ($\tilde{\Delta}$ — параметр)

$$\sigma = \pm(\tilde{\Delta}^2 - \Delta^2)^{1/2}\lambda\mu^2, \quad (27a)$$

$$T = \tilde{\Delta}(\text{arth}(\tilde{\Delta}/\lambda\mu^2))^{-1}. \quad (27b)$$

В формулах (27) параметр $\tilde{\Delta}$ изменяется в интервале $\Delta \leq \tilde{\Delta} \leq \lambda\mu^2$.

На рис. 10.3 изображены кривые намагничивания $\sigma = \sigma(H, T)$ системы. Они рассчитаны непосредственно из уравнения (22).

Рассмотрим поведение восприимчивости системы в предкритическом состоянии (т.е. при $Q < 1$). при $T = 0\text{K}$ $\chi(T=0)$ определяется непосредственно из выражения (20)

$$\chi^{-1} = \mu^{-2} (\partial^2 \Phi / \partial \sigma^2)_{\sigma=0} = \Delta \mu^{-2} (1 - Q). \quad (28)$$

Этот результат легко обобщить на конечные температуры. Удерживая в формуле (22) лишь линейные по H члены, получим

$$\chi^{-1}(T) = \Delta \mu^{-2} [(th(\Delta/T))^{-1} - Q]. \quad (29)$$

Здесь, как и в формуле (28), важным является то, что восприимчивость системы сильно возрастает и может расходиться при увеличении Q . Большая величина восприимчивости системы при $Q \approx Q_{кр}$ определяет многие интересные свойства предпорогового состояния: характер элементарных возбуждений, поведение примесных центров и дефектов и т.д., которые были предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований [1, 6–11, 12, 14].

Типичная зависимость восприимчивости синглетного магнетика от температуры изображена на рис. 10.4.

Теплоемкость синглетных магнетиков определим обычным образом при помощи свободной энергии (11):

$$C_H = T(\partial S / \partial T)_H = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_H = (\tilde{\Delta}^2 / T^2 - \tilde{\Delta} T^{-1} \partial \tilde{\Delta} / \partial T) ch^{-2}(\tilde{\Delta} / T),$$

где функция $\tilde{\Delta}(T)$ определяется выражениями (24). На рис. 10.5 показано температурное поведение теплоемкости синглетного магнетика, рассчитанное в рамках рассмотренной модели. Характерной особенностью функции $C_H(T)$ является наличие узкого пика со скачком теплоемкости (в районе $T \leq T_C$), наложенного на широкий максимум, связанный с известной аномалией Шоттки. Соотношение величин аномалии Шоттки и пика, обусловленного упорядочением ионов, зависит от того, насколько

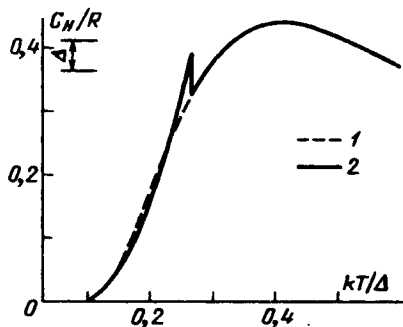
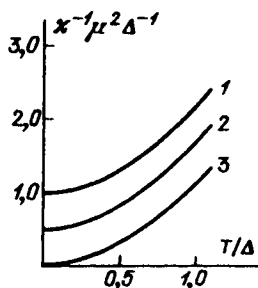


Рис. 10.4. Зависимость обратной восприимчивости двухсинглетной системы от температуры при различных соотношениях между обменным взаимодействием и кристаллическим полем: 1 — $Q = 1$, 2 — $0 < Q < 1$, 3 — $Q = 0$ [12]

Рис. 10.5. Удельная теплоемкость двухсинглетной системы при $\lambda = 0$ (1), $T_C / \Delta = 0,269$ (2) [3, 4]

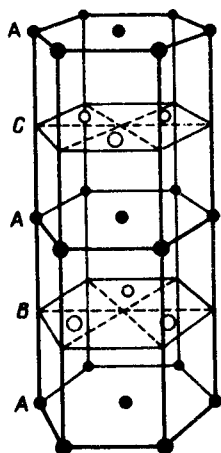
далеко система находится от порога. Зависимость $C_H(T)$, показанная на рис. 10.5, получена при значении $T_C/\Delta = 0,269$ (при сравнительно небольшом превышении порога). Небольшая величина пика, связанного с магнитным упорядочением, на фоне значительной аномалии Шоттки объясняется в данном случае тем, что при возникновении магнитного порядка энтропия системы уже близка к своему минимальному значению, так как большая часть ионов уже находится в основном состоянии [3].

§ 2. Экспериментальные исследования синглетного магнетизма

Наиболее подробные исследования синглетного магнетизма проводились на празеодиме. Кристаллическая структура празеодима изображена на рис. 10.6 – это так называемая двойная гексагональная плотноупакованная (ДГПУ) структура. Такую структуру имеют легкие редкоземельные металлы La, Ce, Pr, Nd. Более детальные сведения об этой кристаллографической структуре содержатся, например, в [14, 15].

В двойной гексагональной структуре можно выделить два типа позиций, в которых находятся редкоземельные ионы, *A*-позиции, ближайшее окружение которых имеет кубическую симметрию, и *B*-позиции с ближайшим окружением гексагональной симметрии. В обеих позициях, согласно теоретическим исследованиям Блини [4], редкоземельные ионы имеют такое расщепление основного мультиплетта кристаллическим полем, что основным состоянием является синглет. Однако в гексагональном поле ближайший возбужденный уровень значительно ближе к основному синглету, чем в случае кубического поля, и именно ионы Pr^{3+} , находящиеся в гексагональном поле, в первую очередь определяют магнитные свойства всего кристалла.

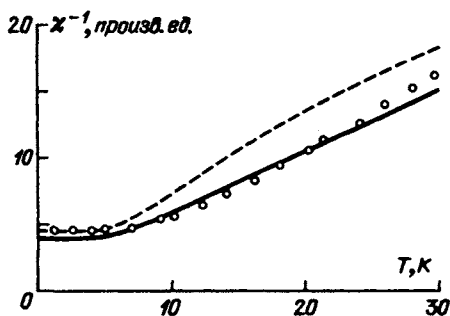
На рис. 10.7 изображена температурная зависимость обратной восприимчивости поликристаллических образцов празеодима [4, 16], имеющая очевидный ванфлековский характер. На рис. 10.8 приведена температурная зависимость теплоемкости празеодима [4, 17] с типичной аномалией Шоттки. Обе эти кривые не показывают аномалий, характерных для магнито-



упорядоченного состояния в магнетике с синглетным основным состоянием. Блини, проведя детальные расчеты теплоемкости и восприимчивости Pr^{3+} , обнаружил, что значение отношения обменной константы к характерному параметру кристаллического поля близко к пороговому значению, необходимому для индуцирования магнитного порядка. Анализ кривых намагничивания празеодима (рис. 10.9) также дает значение обменного параметра, близкое к пороговому [12]. Такое предпороговое (критическое) состояние празеодима привлекает к себе внимание многих исследователей.

Рис. 10.6. Двойная гексагональная плотноупакованная структура Pr, La, Ce, Nd

Рис. 10.7. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости поликристаллического празеодима; точки – эксперимент [17], теоретические кривые рассчитаны Блини для различных значений обменного поля [4]



Можно выделить два направления исследований этой системы. Одно из них основывалось на том факте, что можно лишь несколько изменить в нужном направлении свойства кристалла празеодима (например, за счет напряжений), чтобы в нем возник магнитный порядок. С этим обстоятельством связывали некоторые авторы [12] сложную магнитную структуру, наблюдаемую иногда нейтронографическими методами в поликристаллических образцах празеодима. Так был установлен [18] магнитный порядок в специально подготовленной метастабильной ГЦК-фазе празеодима (с температурой упорядочения $T_C = 8,7\text{K}$). На рис. 10.9 изображены кривые намагничивания празеодима в различных фазах.

Другое направление исследований связано с изучением свойств предпорогового состояния празеодима, которое характеризуется большой величиной магнитной восприимчивости. Представляют также интерес элементарные возбуждения этого материала с характерным поведением типа мягкой моды [12], поведение примесей в нем и т.д.

В работе [19] показано, что магнитное упорядочение в празеодиме с ДГПУ-структурой может быть индуцировано при помощи подходящего

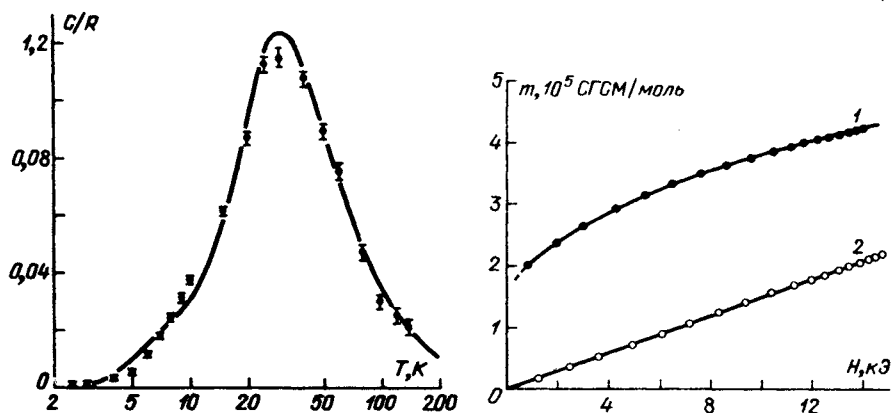


Рис. 10.8. Температурная зависимость теплоемкости празеодима; точки – эксперимент [16], теоретические кривые рассчитаны Блини [4]

Рис. 10.9. Кривые намагничивания празеодима в различных структурах: 1 – ГЦК-решетка, 2 – ДГПУ-решетка

одноосного упругого напряжения. Этот факт также согласуется с рассмотренной выше моделью.

В работе [19] обнаружено, что поведение элементарных возбуждений хорошо согласуется с концепцией "мягкой моды". Интересные результаты, иллюстрирующие очень сильное влияние магнитных примесей на свойства предкритического состояния в празеодиме, получены в работе [20]. Ее авторы исследовали магнитное упорядочение и элементарные возбуждения в монокристаллическом празеодиме, содержащем 2,5% Nd, при помощи рассеяния нейтронов. Согласно их выводам, магнитному упорядочению в этом материале предшествуют крупномасштабные и медленно изменяющиеся флуктуации, наблюдаемые при температурах порядка 10 К и сильно возрастающие при $T \lesssim 6\text{К}$. При $T \lesssim 3,5\text{К}$ в кристалле возникает статическая волна спиновой плотности несоизмеримая с периодом кристаллической решетки, амплитуда которой с понижением температуры стремится к насыщению $\sigma \approx 0,6\mu\text{В}/\text{атом}$. При еще более низких температурах возникают аномалии магнитного порядка, связанные с расщеплением уровней Nd^{3+} в кристаллическом и обменном полях.

Проводя сопоставление экспериментальных данных с выводами, следующими из рассмотренной выше двухуровневой модели, нужно иметь в виду, что эта модель может претендовать на описание лишь основных качественных черт явления: "пороговости" явления магнитного упорядочения в синглетных магнетиках, специфического поведения восприимчивости, энергии анизотропии, теплоемкости, спектра элементарных возбуждений и т.д. В то же время многие черты, присущие тому или иному магнетик, она не отражает. Так, например, для описания неоднородной магнитной структуры, которая возникает в сплавах PrNd (и в чистом Pr при очень низких температурах), нужно учитывать более реальную форму интегралов обмена в (9.11) и более детальные сведения о спектре Pr^{3+} , Nd^{3+} в кристаллическом поле.

В ряде работ использовались более сложные модели синглетных магнетиков (см., например, [5]). Так, подробно исследована модель Блюма — Эмери — Гриффитса [13], соответствующая трехуровневой системе (см. также [6]). В этой модели переход в упорядоченное состояние может происходить и путем фазового перехода 1-го рода (в отличие от двухуровневой модели).

**ПЕРЕСЕЧЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ (КРОССОВЕР)
В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНЕТИКАХ**

Интерес к проблеме пересечения уровней энергии в молекулах и в твердом теле возник еще в начале тридцатых годов вскоре после создания квантовой механики. Напомним, например, знаменитую работу Неймана и Вигнера [1]. Ян и Теллер, изучая многоатомные молекулы, сформулировали в 1937 г. очень важную теорему, согласно которой в молекуле "все конфигурации ядер, кроме линейной, неустойчивы, коль скоро электронное состояние вырождено по орбитальному моменту" [2].

Из теоремы Яна и Теллера сразу следует, что в основном состоянии нелинейной молекулы орбитальное вырождение отсутствует. Без ограничений эту теорему можно применить лишь к некрамерсовским ионам в кристалле. Ян и Теллер в работе [2] замечают по этому поводу, что в соответствии с общей теоремой, доказанной Крамерсом и Вигнером, для молекул с нечетным числом электронов всегда имеется двукратное спиновое вырождение, сохраняющееся в любых электрических полях. Такое вырождение не может, следовательно, привести к неустойчивости молекулярной конфигурации. Можно, однако, показать, что за исключением вырождения такого типа, все вырожденные электронные состояния нелинейных молекул неустойчивы, независимо от того, является вырождение орбитальным или спиновым. Хотя Ян и Теллер говорят здесь о молекулах, конечно, их выводы полностью применимы и к кристаллам.

Мы рассмотрим в этой главе вопрос об основном состоянии системы ионов, находящихся в магнитоупорядоченном кристалле, и покажем, что вырождение основного состояния снимется, если оно есть, за счет деформации магнитной структуры кристалла*). Этот вывод справедлив, в отличие от эффекта Яна — Теллера, и для крамерсовских ионов**).

*) Имеется целый ряд физических ситуаций, когда такое вырождение может иметь место, если не принимать во внимание деформацию магнитной структуры окружения (см. ниже).

**) Можно было бы утверждать, что для некрамерсовских ионов, согласно теореме Яна-Теллера, невозможно вырождение основного состояния и поэтому нет необходимости в деформации магнитной структуры для снятия вырождения. Однако, когда речь идет об f -электронах редкоземельных некрамерсовских ионов, то у таких ионов часто реализуются ситуации, когда основное состояние почти вырождено (основным состоянием является квазидублет с очень малым расщеплением в кристаллическом поле (см. главу 2)). Это связано с тем, что f -электроны не принимают значительного участия в образовании химической связи, и поэтому ян-теллеровские деформации решетки не приводят к заметному расщеплению основного состояния.

Здесь нет противоречия с теоремой Крамерса, которая применима лишь к системе, обладающей симметрией относительно обращения времени. В магнитоупорядоченных кристаллах такая симметрия, как известно, является нарушенной*).

Наиболее часто с таким вырождением основного состояния мы встречаемся, исследуя поведение редкоземельных магнетиков в сильном магнитном поле. Так как скорости изменения разных уровней энергии редкоземельных ионов с изменением магнитного поля являются различными, то при определенных условиях два нижних уровня f -иона могут пересечься. Такое пересечение уровней — кроссовер — и является основным объектом изучения данной главы. Мы увидим, что кроссовер в ряде случаев индуцирует магнитные ориентационные фазовые переходы, близкие по природе известным структурным переходам ян-теллеровского типа (см., например, [3, 4]).

Вырождение уровней f -ионов может иметь место в d - f -системах и в нулевом внешнем магнитном поле. В таких случаях факт вырождения является очень важным для понимания природы формирования магнитной структуры материала. Характерным примером подобной ситуации являются самарий-иттриевые ферриты-гранаты, в которых при низких температурах возникает несколько спонтанных фазовых переходов с перестройкой магнитной структуры [5]. Ионы, у которых возможно вырождение основного состояния или кроссовер, мы в дальнейшем для краткости будем называть кроссовер-ионами.

§ 1. Кроссовер и неустойчивость магнитной структуры кристалла. Магнитный аналог эффекта Яна — Теллера

Расщепление уровней редкоземельного иона в магнитоупорядоченном кристалле определяется совместным действием кристаллического поля, обменных взаимодействий и внешнего поля. Энергетические уровни зависят от взаимной ориентации полей (обменных и внешнего), действующих на редкоземельный ион, и от их ориентации относительно осей кристалла. Мы приведем сейчас качественные соображения, показывающие, что магнитная структура, в которой основное состояние f -ионов вырождено или близко к вырожденному, является неустойчивой (при достаточно низкой температуре) [3, 4]. Это явление представляет собой магнитный аналог эффекта Яна—Теллера и имеет достаточно общий характер.

Если в магнитоупорядоченном кристалле (мы будем называть его матрицей) имеются ионы с вырожденным основным состоянием, обменно (или дипольно) связанные с матрицей, то вырождение может сняться за счет

*)С точки зрения симметрии магнитоупорядоченное состояние кристалла описывается определенной магнитной группой симметрии M . Она является подгруппой магнитной группы симметрии парамагнитной фазы O . Последняя, как известно, определяется как прямое произведение кристаллографической пространственной группы симметрии на магнитную группу, состоящую из двух элементов: E — единичное (тождественное) преобразование и T — обращение времени. Очевидно, что группа парамагнитного кристалла содержит элемент T , который при переходе в магнитоупорядоченное состояние исчезает. Во всех магнитных подгруппах M , описывающих магнитоупорядоченное состояние, элемент T отсутствует.

деформации магнитной структуры с понижением магнитной симметрии окружения иона, а при кооперативном характере явления — и всего кристалла. Причину этого явления можно пояснить следующим образом (аналогично "обычному" эффекту Яна—Теллера). Пусть в симметричной фазе основное состояние иона двукратно вырождено. Деформацию магнитной структуры, приводящую к понижению симметрии, будем характеризовать величиной θ , где θ — угол отклонения магнитных моментов матрицы от положения равновесия в симметричной фазе*). Эта деформация вызывает расщепление уровней (снимает вырождение), линейное по θ :

$$\Delta E = \pm a\theta, \quad (1)$$

где a — константа взаимодействия редкоземельного иона с матрицей. Энергия основного состояния иона, очевидно, понижается.

С другой стороны, деформация повышает энергию системы на величину

$$\Delta E' = \frac{1}{2}b\theta^2, \quad (2)$$

где b — "жесткость" магнитной матрицы (в качестве которой может быть энергия анизотропии, зеемановская энергия взаимодействия матрицы с внешним магнитным полем и т.д.).

Наличие линейных по θ членов в энергии приводит к неустойчивости системы; квадратичное по θ слагаемое ограничивает развитие неустойчивости и стабилизирует при относительно высоких T симметричную фазу $\theta = 0$. Магнитная структура (при $T = 0$ К) определяется условием минимума полной энергии

$$E = \frac{1}{2}b\theta^2 - a|\theta|. \quad (3)$$

Минимум достигается при $\theta = \pm a/b$. При больших концентрациях ионов вырожденными уровнями происходит кооперативный фазовый переход. Примером веществ, где такие явления наблюдались, являются соединения редкоземельных элементов с элементами группы железа (ферриты-гранаты, ортоферриты). В них роль матрицы играют ионы железа, а в редкоземельных ионах может реализоваться вырожденное основное состояние. Аналогичное явление наблюдалось также в эрбии в сильном магнитном поле [6].

Мы привели качественные соображения, иллюстрирующие природу неустойчивости магнитной структуры, возникающей в районе кроссовера. Они с достаточным основанием могут быть применены для описания неустойчивости в системах с относительно высокой концентрацией ионов вырожденным основным состоянием. При этом можно считать, что деформация магнитной структуры является однородной, т.е. $\theta = \text{const}$, что предполагалось выше. В дальнейшем мы будем рассматривать лишь такой случай, т.е. кооперативные фазовые переходы, возникающие при кроссовере.

Коснемся сейчас вопроса о поведении изолированного иона в магнитной матрице вблизи точки пересечения уровней. Здесь так же, как и при "обыч-

*) Для выяснения качественной стороны дела мы ограничимся рассмотрением простейшей деформации магнитного окружения редкоземельного иона, сводящейся к отклонению спинов окружающих ионов на угол θ от равновесного положения.

ном” эффекте Яна–Теллера, нужно принять во внимание возможные динамические эффекты. Из теории эффекта Яна–Теллера известно, что деформация окружения ян-теллеровского иона в общем случае не является статической. Дело в том, что деформация, снимающая вырождение основного состояния, не единственна. Имеется несколько различных деформаций (в соответствии с симметрией окружения), которым соответствует одна и та же энергия системы. Каждое такое состояние описывается волновой функцией $\psi_i (i = 1, \dots, n)$, являющейся произведением волновой функции ян-теллеровского иона, зависящей от электронных переменных, и волновой функции деформации, зависящей от координат ядер, подвергнутых деформации. Истинным волновым функциям соответствуют некоторые линейные комбинации ψ_i , которые описывают комбинированное движение электронной подсистемы совместно с движением деформации решетки. Такие состояния называют вибранными.

Таким образом, в динамическом эффекте Яна – Теллера чисто электронное вырождение заменяется вибранным вырождением. Физически вибранные состояния описывают туннелирование системы между различными энергетическими минимумами, соответствующими различным деформациям решетки в картине статического эффекта Яна – Теллера.

О статическом эффекте Яна – Теллера говорят тогда, когда частота туннелирования много меньше характерных частот задачи. Последнее всегда предполагается выполненным в случае кооперативного эффекта Яна – Теллера, где, в силу макроскопического характера эффекта, частота туннелирования стремится к нулю.

В магнитном эффекте Яна – Теллера ситуация аналогична. Например, в рассмотренном выше примере, если его применить к изолированному иону*), возможна деформация магнитной структуры с $\theta = \pm\theta_0(r)$ при наличии достаточно сильной ромбической анизотропии окружения и с $\theta = \theta_0(r)$ при произвольном азимутальном угле φ и наличии аксиальной симметрии окружения. Зависимость $\theta_0(r)$ в простейшей модели, предполагающей континуальное описание системы, имеет вид

$$\theta_0(r) = (C/r)\exp(-r/r_c),$$

где $r_c = (A/b)^{1/2}$, A – константа неоднородного обмена (обменной жесткости) матрицы.

Вибронному состоянию здесь соответствует локализованная спин-волновая мода, включающая в себя совместные движения спинового момента изолированного иона и спинов матрицы. В первом случае такая спин-волновая мода описывает квантовые переходы между состояниями $\pm\theta_0(r)$, во втором – прецессию возмущения ферромагнитной матрицы $\theta_0(r)$ вокруг оси симметрии с частотой, определяемой энергетическим спектром системы.

Такая картина, характерная для изолированных кроссовер-ионов, может наблюдаться для малых концентраций этих ионов, когда локальные спи-

*) Классические переменные (углы θ , φ), определяющие ориентацию спинов матрицы, при этом можно сохранить хотя бы в принципе, если воспользоваться когерентными состояниями для представления спиновых переменных матрицы.

новые моды не перекрываются. Перекрывание мод определяет взаимодействие центров и, при достаточно большой концентрации их, приводит к кооперативным эффектам. Пороговую концентрацию перехода к кооперативному поведению можно оценить при помощи известной перколяционной схемы. Если расстояние между двумя ближайшими примесными ионами меньше r_c , то они заметно возмущают друг друга. Тогда порог протекания приблизительно определяется соотношением $N_c r_c^3 \approx q$, где q — численный коэффициент порядка 1, который для нашей оценки достаточно принять равным 1.

Таким образом, условие кооперативного поведения имеет вид $N \gg N_c \approx r_c^{-3}$. Для рассматриваемых ниже систем $r_c \approx 100 \text{ \AA}$, так что условие кооперативности ($N \gg 10^{18} \text{ см}^{-3}$) практически можно считать всегда выполненным.

2. Элементарные модели магнитных ян-теллеровских переходов

Рассмотрим более подробно в рамках модели, изложенной в начале предыдущего параграфа, кооперативные фазовые переходы ян-теллеровского типа.

Спонтанные магнитные фазовые переходы. Термодинамический потенциал магнитного кристалла, состоящего из двух подсистем: упорядоченной магнитной матрицы и парамагнитной подсистемы кроссовер-ионов концентрацией x , представим в виде

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{2} b \theta^2 - x T \ln 2 \operatorname{ch}(a\theta/T). \quad (1)$$

Минимизация $\Phi(\theta)$ приводит к двум решениям (фазам): A — симметричная фаза, $\theta = 0$; B — низкосимметричная (угловая) фаза, в которой угол отклонения θ определяется из уравнения

$$\theta = (xa/b) \operatorname{th}(a\theta/T). \quad (2)$$

Симметричная фаза $\theta = 0$ устойчива при $T > T_0$, где $T_0 = xa^2/b$, а низкосимметричная — при $T < T_0$. Таким образом, в точке $T = T_0$ происходит спонтанный магнитный фазовый переход второго рода $A \leftrightarrow B^*$.

Кооперативные фазовые переходы в магнитном поле. Иногда пересечение нижних энергетических уровней f -ионов может возникать во внешнем магнитном поле, если, например, скорости изменения с полем основного и первого возбужденного уровней f -иона различны. Покажем, что в этом случае магнитная структура кристалла становится неустойчивой вблизи точки пересечения уровней (при не слишком высоких T).

Будем исходить из прежней модели, уточнив ее следующим образом. Пусть вдали от точки пересечения уровней f -ионов матрица находится в симметричной фазе $\theta = 0$. Пересечение двух нижних уровней f -ионов этой фазе происходит при $H = H_*$. Представим эффективный спин-га-

*) Эта простая модель практически без изменений приложима к описанию низкотемпературного ориентационного фазового перехода в $\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [5], спонтанных ориентационных переходов в редкоземельных ортоферритах и т.д.

милльтоиан f -иона вблизи кроссовера в виде

$$\mathcal{H}_{\text{эф}} = \begin{vmatrix} E_1^0(H) & a\theta \\ a^*\theta & E_2^0(H) \end{vmatrix}, \quad (3)$$

где $E_{1,2}^0(H)$ – нижние уровни f -иона в симметричной фазе $\theta = 0$, причем $E_1^0(H_*) = E_2^0(H_*)$; недиагональные члены в (3) описывают взаимодействие (в линейном по θ приближении) двух нижних состояний, возникающее при отклонении магнитных моментов матрицы от положения равновесия в симметричной фазе; a – константа взаимодействия.

Энергетические уровни f -иона, определяемые гамильтонианом (3), равны

$$E_{1,2} = (E_1^0 + E_2^0)/2 \pm [\Delta^2(H) + |a|^2\theta^2]^{1/2}, \quad (4)$$

где $\Delta(H) = [E_1^0(H) - E_2^0(H)]/2$. Опуская не зависящие от θ члены в термодинамическом потенциале

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{2} b\theta^2 - xT \ln 2 \operatorname{ch}[(\Delta^2 + |a|^2\theta^2)^{1/2}/T], \quad (5)$$

получим из условия минимума $\Phi(\theta)$ следующие фазы:

A – симметричная фаза ($\theta = 0$), устойчивая при $|\Delta(H)| > \Delta_0(T)$, где $\Delta_0(T)$ определяется из уравнения $\Delta_0 = (x|a|^2/b)\operatorname{th}(\Delta_0/T)$;

B – низкосимметричная фаза, в которой $\theta^2 = [\Delta_0^2(T) - \Delta^2(H)]|a|^{-2}$, устойчивая при $\Delta(H) < \Delta_0(T)$.

Симметричная фаза A , абсолютно устойчивая вдали от точки пересечения уровней, при подходе к $H = H_*$ теряет свою устойчивость. В результате в полях, определяемых соотношением $|\Delta(H_{1,2})| = \Delta_0(T)$, происходят индуцированные переходы ян-теллеровского типа. В данной модели они являются фазовыми переходами 2-го рода. На рис. 11.1 и 11.2 изображено поведение энергетических уровней вблизи кроссовера и фазовая $H - T$ -диаграмма.

Кроссовер в системе с неэквивалентными позициями f -ионов. В реальных ситуациях в связи с пересечением уровней часто наблюдаются фазовые

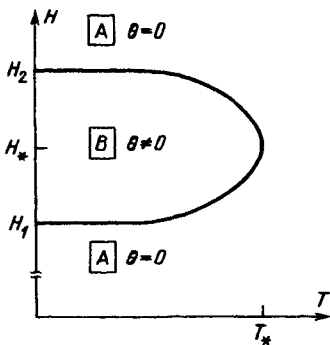
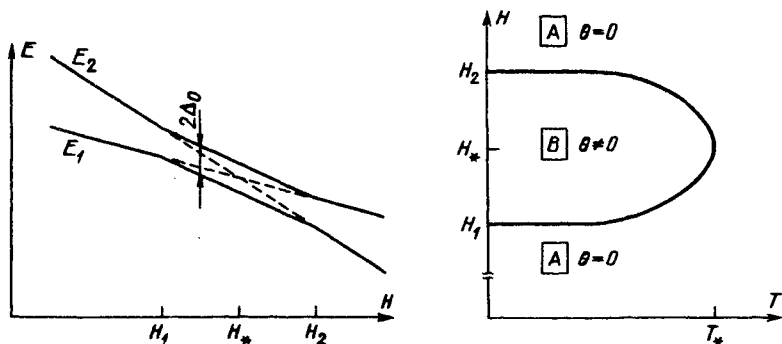


Рис. 11.1. Зависимость энергетических уровней парамагнитного иона от напряженности внешнего магнитного поля

Рис. 11.2. Фазовая $H - T$ -диаграмма кристалла вблизи кроссовера

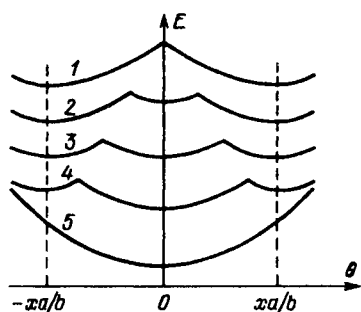


Рис. 11.3. Зависимость энергии кристалла от угла отклонения магнитного момента матрицы в системе с двумя неэквивалентными позициями f -ионов при различных значениях $W(H) = \Delta(H)/E_0$, где $E_0 = xa^2/b$: 1 - $W = 0$, 2 - $0 < W < 1/2$, 3 - $W = 1/2$, 4 - $1/2 < W < 1$, 5 - $W > 1$

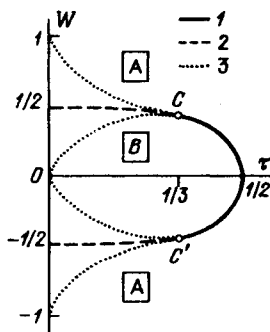


Рис. 11.4. Фазовая W - τ -диаграмма системы с двумя неэквивалентными позициями f -ионов: 1, 2 - линии фазовых переходов 2-го и 1-го рода, 3 - линии потери устойчивости

переходы первого рода. Это обычно определяется наличием нескольких неэквивалентных мест, занимаемых магнитными ионами, в которых реализуется вырожденное основное состояние.

Проиллюстрируем это, уточнив предыдущую модель следующим образом *).

Как и прежде, магнитное состояние матрицы будем характеризовать углом ее отклонения θ от положения равновесия ($\theta = 0$) в симметричной фазе. Будем считать, что в парамагнитной двухуровневой подсистеме кроссовер-ионов, взаимодействующей с матрицей, имеются две неэквивалентные позиции ионов. Энергетические уровни этих ионов зависят от θ и величины внешнего магнитного поля H . Пусть при $\theta = 0$ они пересекаются в поле $H = H_*$, а энергия их в линейном по θ приближении имеет вид

$$E_{1,2}^{(1)} = \pm (\Delta(H) + a\theta), \quad E_{1,2}^{(2)} = \pm (\Delta(H) - a\theta), \quad (6)$$

где $\Delta(H_*) = 0$. Термодинамический потенциал системы

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{2} b\theta^2 - \frac{1}{2} x T \ln 4 \operatorname{ch}[(\Delta + a\theta)/T] \operatorname{ch}[(\Delta - a\theta)/T]. \quad (7)$$

Рассмотрим случай $T = 0$. Полная энергия системы

$$E = \frac{1}{2} b\theta^2 - \frac{1}{2} x [|\Delta + a\theta| + |\Delta - a\theta|]. \quad (8)$$

Из (8) видно, что вдали от точки пересечения уровней, когда $\Delta(H)$ велико, наличие двух позиций обеспечивает стабильность состояния $\theta = 0$. Вблизи точки пересечения при $|\Delta| < xa^2/b$ энергия (8) имеет два минимума (рис. 11.3): при $\theta_1 = 0$ (фаза A) и $\theta_2 = \pm xa/b$ (фаза B). Причем при $|\Delta| < xa^2/2b$ угловая фаза B соответствует абсолютным минимумам,

*) Эта модель описывает неустойчивость магнитной структуры в системах $\text{No}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ при $H \parallel [110]$ с относительно малыми значениями x [4] (см. главу 13).

а симметричная фаза A – метастабильным; при $|\Delta| > xa^2/2b$ реализуется обратная ситуация. Таким образом, в точках $\Delta(H) = \pm xa^2/2b$ происходят фазовые переходы 1-го рода $A \leftrightarrow B$.

При конечных температурах неустойчивость магнитной структуры кристалла в данной модели исследовалась в работе [3]. Фазовая диаграмма в координатах $W = \Delta(H)/E_0$, $\tau = T/2E_0$, где $E_0 = xa^2/b$, приведена на рис. 11.4. Из нее видно, что с ростом температуры род фазовых переходов $A \leftrightarrow B$ меняется с 1-го на 2-й в трикритических точках C и C' .

§ 3. Парамагнитный "газ" кроссовер-ионов в ферромагнитной матрице. Кроссовер в ферримагнетиках

В ферримагнитных $d - f$ -системах имеется естественная возможность для пересечения нижних уровней f -ионов в магнитном поле в результате конкуренции внешнего и обменного полей, действующих на f -ионы. Будем считать, что ферримагнетик состоит из двух подсистем: магнитной "матрицы" (d -ионы) и парамагнитной f -подсистемы, связанных между собой обменным взаимодействием. Прототипом этой модели являются многие соединения $d - f$ -типа: ферриты-гранаты, ортоферриты, интерметаллические $d - f$ -соединения и т.д.

Будем считать, что наиболее сильным взаимодействием в системе является обменное взаимодействие d -ионов (ионов матрицы) между собой, $d - f$ -взаимодействие является более слабым, и самым слабым является взаимодействие f -ионов между собой. Последним взаимодействием мы можем пренебречь. Это и означает, что f -ионы представляют собой идеальный парамагнетик, находящийся во внешнем магнитном поле и обменном поле, созданном d -ионами.

Для теоретического описания такой системы будем использовать термодинамический потенциал неравновесного состояния, полученный в § 6.3. Естественным внутренним параметром, определяющим неравновесное состояние системы, будем считать намагниченность d -подрешетки. Согласно (6.3.15), термодинамический потенциал неравновесного состояния можно представить в виде

$$\Phi(M_d) = \Phi_d(M_d) - \sum T \ln \text{Sp} \exp(-\mathcal{H}_f/T), \quad (1)$$

где $\Phi_d(M_d)$ – термодинамический потенциал магнитной матрицы, включающий в себя энергию анизотропии, зеемановскую энергию взаимодействия с внешним магнитным полем. Гамильтониан f -иона есть

$$\mathcal{H}_f = g_J \mu_B J_f (H - \lambda M_d) + \mathcal{H}_{\text{кр}}^f, \quad (2)$$

где λM_d – обменное поле, действующее на f -ион со стороны d -матрицы ($\lambda > 0$), $\mathcal{H}_{\text{кр}}^f$ – оператор кристаллического поля.

Пусть намагниченность насыщения матрицы превышает намагниченность парамагнитной подрешетки. Тогда в состоянии $M_d \parallel H$ полное поле, действующее на парамагнитные ионы, равно $H - H_m$ (внешнее поле и молекулярное $H_m = \lambda M_d$ антипараллельны (рис. 11.5)). При $H = H_m$ происходит пересечение уровней энергии крамерсовских ионов (и некрамерсовских

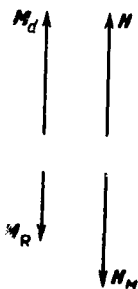


Рис. 11.5

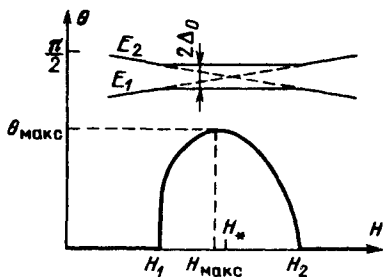


Рис. 11.6

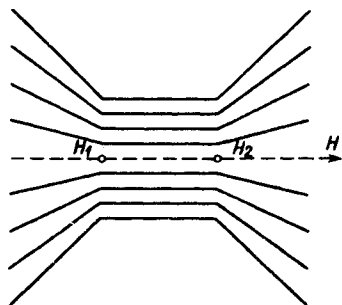


Рис. 11.7

Рис. 11.5. Взаимная ориентация магнитных моментов, напряженности внешнего и обменного полей в ферромагнетике

Рис. 11.6. Зависимость угла отклонения магнитного момента матрицы от внешнего поля; $\cos \theta_{\text{макс}} = 1 - \Delta_0 / \mu H_*$, $H_{\text{макс}} = (H_1 H_2)^{1/2}$. Вверху показано поведение энергетических уровней f -ионов

Рис. 11.7. Спектр иона Gd^{3+} вблизи точки пересечения уровней

ионов при квазидублетной структуре их энергетического спектра). Рассмотрим два варианта, иллюстрирующие пересечение уровней f -иона в магнитном поле.

Ион с изотропным g -фактором. Расщепление уровней 2Δ равно

$$2\Delta = 2\mu |H - H_M| = 2\mu (H^2 - 2HH_* \cos\theta + H_*^2)^{1/2}, \quad (3)$$

где θ – угол между H и M_d , μ – магнитный момент иона, $H_* = \lambda M_d$ – поле, в котором происходит пересечение уровней при $\theta = 0$.

Термодинамический потенциал неравновесного состояния имеет вид

$$\Phi(\theta) = -HM_d \cos\theta - xT \ln 2 \operatorname{ch}(\Delta/T), \quad (4)$$

где x – концентрация парамагнитных ионов. Здесь мы пренебрегли энергией анизотропии d - и f -подрешеток, так как рассматриваемая неустойчивость имеет место при $H \approx \lambda M_d$, и мы считаем, что зеемановская энергия $-HM_d$ и обменная энергия значительно превосходят энергию анизотропии.

При малых углах θ расщепление уровней (3) и термодинамический потенциал (4) совпадают с выражениями (11.2.4) и (11.2.5), где $a = \mu H_*$, $\Delta(H) = \mu(H - H_*)$, $b = M_d H$. Для произвольного угла θ картина неустойчивости вблизи кроссовера качественно не меняется. В угловой фазе B , которая устойчива при $H_1 < H < H_2$,

$$\cos\theta = [H^2 + H_*^2 - \Delta_0^2(T)\mu^{-2}] / 2HH_*, \quad (5)$$

где $H_{1,2} = H_* \mp \Delta_0(T)/\mu$, а $\Delta_0(T)$ находится из уравнения $\Delta_0 = x\mu^2 \lambda \operatorname{th}(\Delta_0/T)$. Зависимость $\theta(H)$ в этой фазе, которая вырождена по азимутальному углу, приведена на рис. 11.6. Фаза A ($\theta = 0$) устойчива при $H < H_1$ и $H > H_2$. При $H = H_{1,2}$ происходят фазовые переходы 2-го рода $A \leftrightarrow B$. Фазовая $H - T$ -диаграмма системы имеет такой же вид, как и на рис. 11.2.

Наиболее близкими реальными системами, для описания которых может быть использована обсуждаемая модель, являются соединения Gd с

d-ионами, такие, например, как $Gd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$, $Gd_xY_{1-x}Fe_2$, $Gd_xY_{1-x}Co_2$, $Gd_xY_{3-x}Fe_{17}$, $Gd_xY_{3-x}Co_{17}$ и т.д. Вместо иттрия в подобных соединениях может участвовать и другой немагнитный ион. Во всех таких соединениях ионы Gd^{3+} антиферромагнитно взаимодействуют с d -матрицей. Их основное состояние S -типа, т.е. у них $L = 0$ и $S = 7/2$. Тот факт, что у Gd^{3+} $S = 7/2$, не сильно влияет на результаты изложенной выше теории. Чтобы учесть это, нужно лишь в формуле (4) заменить $\text{ch}(\Delta T^{-1})$ на $\sum_{m=0}^3 \text{ch}[(2m+1)\Delta T^{-1}]$ и в формуле (5) $\text{th}(\Delta_0 T^{-1})$ на

$B_{7/2}(\Delta_0 T^{-1})$, где $B_J(x)$ – функция Бриллюэна.

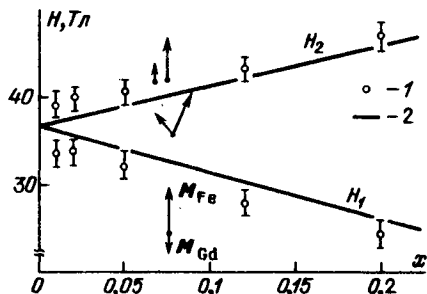
На рис. 11.7 показано поведение энергетических уровней Gd^{3+} вблизи точки пересечения. Заметим, что рассмотренное явление известно в теории ферромагнетизма как явление разворота подрешеток в магнитном поле. Фаза с $\theta \neq 0$ представляет собой индуцированную неколлинеарную структуру. Это явление было изучено теоретически в работах Тябликова, Пахомова, Гусева [7, 8], Кларка и Каллена [9] и других работах. Подробное изложение теории и эксперимента, относящихся к этому вопросу, содержится в [10].

Мы рассмотрели фазовые переходы, связанные с образованием индуцированной неколлинеарной магнитной структуры, с другой точки зрения. При этом выяснились новые черты явления, подчеркивающие физическую природу таких фазовых переходов. А именно, фазовые переходы в неколлинеарную (угловую) структуру обеспечивают оптимальный с точки зрения энергии обход кроссовера редкоземельной подрешетки, который с необходимостью возникает в результате конкуренции внешнего и обменного полей, действующих на редкоземельные ионы.

Изинговский ион. Другая интересная модификация явлений, связанных с кроссовером, возникает в случае, когда редкоземельный ион является изинговским. Если внешнее и обменное поля направлены под некоторым углом θ_0 к оси z изинговского иона, то зависимость $\Delta(\theta)$ в точке пересечения уровней определяется членами, линейными по отклонению $\delta\theta$ от равновесного направления, со всеми вытекающими последствиями (т.е. возможностью фазовых переходов первого рода и т.д.) [4, 11–13].

Мы рассмотрели кооперативные фазовые переходы, возникающие в районе кроссовера. Рассмотрим теперь свойства изолированной антиферромагнитной примеси в ферромагнитной матрице. Подобная задача в очень близкой для наших целей постановке теоретически решалась Балагуровым и Ваксом в работе [14], где даны также ссылки на основные, более ранние работы. Из результатов [14] (см. также [15, 16]) следует, что вблизи изолированного иона возникает возмущение ферромагнитной матрицы (локальная спиновая мода), которое прецессирует вокруг H с частотой, определяемой энергетическим спектром системы. Характерный размер, на который распространяется это возмущение (§ 11.1), можно оценить как $r_c = (A/MH)^{1/2}$, где A – обменная “жесткость” матрицы, M – ее намагниченность, H – внешнее магнитное поле. Будем считать, что примесный ион слабо связан с матрицей, т.е. $I' \ll I$, где I' , I – обменные интегралы меж-

Рис. 11.8. Магнитная фазовая диаграмма ферритов системы $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ при начальной температуре $T = 1,6$ К: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по теории молекулярного поля [17]



ду примесным ионом и ионом матрицы и между ионами матрицы соответственно.

Локальная спиновая мода "возмущает" спектр примесного иона, для которого в [14] получено

$$E_m = m(g'\mu_B H - \gamma) + \frac{1}{2} \alpha m(m-1), \quad (6)$$

где $m = S_0 - M$, S_0 – примесный спин, g' – его g -фактор, M – спиновое число примесного спина ($M = S_0^z$). Параметры γ и α равны

$$\gamma = zSI' + S_0\alpha, \quad \alpha = z(I'/I)^2(N_w - 1),$$

где z – число ближайших соседей примесного иона, S – спин матрицы, $N_w = 1,516; 1,39; 1,345$ для простой кубической, ОЦК- и ГЦК-решеток соответственно.

В линейном по I' приближении спектр (6) эквидистантный. Второе слабое в (6) приводит к неэквидистантности уровней. Расстояние между основным ($m = 2S_0$) и первым возбужденным уровнем меньше, чем между первым и вторым и т.д. Поэтому и при изменении внешнего поля H в районе кроссовера, т.е. при $g'\mu_B H \approx \gamma$, происходит смена основного состояния. Сначала оно соответствует $m = 2S_0$, потом $m = 2S_0 - 1$ и т.д. Этот процесс, согласно [14], должен привести к немонотонному поведению теплоемкости и восприимчивости.

Такие квантовые эффекты в процессе перемагничивания антиферромагнитной примеси в ферромагнитной матрице можно в принципе обнаружить только при достаточно малой концентрации примесных ионов N , когда их взаимодействием между собой через матрицу можно пренебречь ($N \ll N_c$).

В работе [17] была предпринята попытка экспериментально обнаружить квантовые эффекты в процессе перемагничивания ионов гадолиния в иттриевом феррите-гранате с примесью гадолиния $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$. Магнитная фазовая диаграмма этой системы при $T = 1,6$ К изображена на рис. 11.8. Характерно, что вплоть до самых малых значений концентрации x ($\sim 0,01$) процесс перемагничивания ионов Gd^{3+} носил монотонный характер, что указывает, по-видимому, на кооперативный характер процесса. По мнению авторов [17], для обнаружения квантовых эффектов в перемагничивании ионов гадолиния в системе $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ необходимо проведение измерений в образцах с $x < 0,05$ при температурах $T \leq 0,1$ К.

§ 4. Кроссовер в редкоземельных изинговских ортоферритах

Редкоземельные ортоферриты $RFeO_3$ (ортохромиты $RCrO_3$) являются слабыми ферромагнетиками ромбической симметрии, в которых ионы Fe^{3+} (Cr^{3+}) упорядочены антиферромагнитно с небольшим скомом подрешеток, а ионы R^{3+} находятся в парамагнитном состоянии при $T > 4$ К (см. гл. 14). В этом параграфе мы рассмотрим проявление неустойчивости магнитной структуры кристалла при кроссовере в ортоферритах, редкоземельные ионы в которых ведут себя как изинговские. Такими изинговскими ортоферритами являются $TbFeO_3$, $HoFeO_3$, $DyFeO_3$. В них изинговские оси ионов Tb^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} лежат в ab -плоскости кристалла соответственно под углами $\pm\alpha_0 = \pm 36^\circ$ [18], $\pm 63^\circ$ [19], $\pm 60^\circ$ [20]. Знаки " \pm " относятся к двум кристаллографически неэквивалентным позициям ионов R^{3+} в элементарной ячейке (рис. 11.9).

Обменное (дипольное) $R - Fe$ -взаимодействие расщепляет основное состояние изинговских ионов Tb^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} только при выходе вектора антиферромагнетизма G ионов железа из ab -плоскости кристалла [10] (рис. 11.9). Расщепление основного состояния этих ионов (2Δ) во внешнем (H) и обменном полях имеет вид *)

$$2\Delta^\pm = 2\mu |n^\pm H + \lambda \sin \theta|, \quad (1)$$

где λ – константа $R - Fe$ -взаимодействия, θ – угол, определяющий отклонение вектора антиферромагнетизма ионов Fe^{3+} от ab -плоскости (рис. 11.9), μ – магнитный момент иона, $n^\pm = (\cos\alpha_0, \pm \sin\alpha_0, 0)$ – единичный вектор вдоль изинговской оси.

Из (1) видно, что вырождение основного состояния (кроссовер) может происходить в двух случаях**). Во-первых, при взаимной компенсации внешнего и обменного полей, когда их проекции на изинговскую ось равны по величине и противоположны по знаку. Во-вторых, когда внешнее и обменное поля ортогональны изинговской оси. В последнем случае неустойчивость магнитной структуры возникает с понижением температуры (при $H = 0$) и проявляется как спонтанный ориентационный фазовый переход.

Рассмотрим сначала этот, более простой случай. Термодинамический потенциал неравновесного состояния ортоферрита представим в виде

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{2} K_{ac} \sin^2 \theta - \frac{1}{2} x \sum_{i=\pm} \ln 2 \operatorname{ch}(\Delta_i^\pm / T), \quad (2)$$

где x – концентрация ионов R^{3+} , Δ^\pm определяется (1), $K_{ac} > 0$ – константа анизотропии Fe -подсистемы в ac -плоскости кристалла, в которой рассматривается вращение вектора антиферромагнетизма G ионов Fe^{3+} . Она стабилизирует фазу $\theta = 0$, в которой G направлен вдоль a -оси, а вектор слабого ферромагнетизма F – вдоль оси c (фаза $\Gamma_4 (G_x F_z)$). Минимизация

*) Здесь используется упрощенное выражение для Δ ; более точное значение Δ определяется формулами (14.3.19) – (14.3.20).

**) Обе эти ситуации реализуются также и в ферритах-гранатах с изинговскими редкоземельными ионами (см. § 13.13 и 13.14).

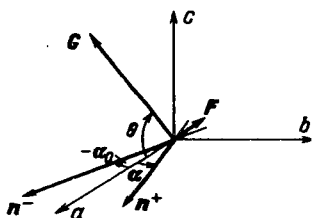


Рис. 11.9. Ориентация изинговских осей n^\pm редкоземельных ионов и вектора антиферромагнетизма G ионов железа в ортоферритах

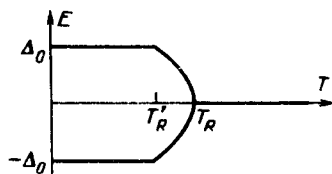


Рис. 11.10. Температурная зависимость расщепления нижних энергетических уровней редкоземельных ионов в ортоферрите в процессе деформации магнитной структуры — фазовый переход $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$

ция $\Phi(\theta)$ при $H = 0$ приводит к следующей картине поведения системы. При температурах выше критической $T_R = x\Delta_0^2/K_{ac}$, где $\Delta_0 = \mu\lambda$, устойчива фаза $\theta = 0$ (Γ_4). В этой фазе нижние энергетические уровни редкоземельных ионов вырождены. Имеется возможность снять вырождение их основного состояния и тем самым понизить энергию системы за счет деформации магнитной структуры Fe-подсистемы, т.е. отклонения вектора антиферромагнетизма от a -оси в ac -плоскости.

С другой стороны, энергия анизотропии Fe-подсистемы препятствует такой деформации. С понижением температуры роль первого механизма возрастает: при $T = T_R$ фаза $\theta = 0$ (Γ_4) становится неустойчивой и система переходит путем фазового перехода 2-го рода в угловую фазу (Γ_{42}), в которой $\theta(T)$ определяется из уравнения $\sin\theta = (x\Delta_0/K_{ac})\text{th}(\Delta_0\sin\theta/T)$.

При достаточно малой концентрации x величина $\eta = K_{ac}/\Delta_0x > 1$, и система остается в угловой фазе вплоть до $T = 0$. Если концентрация f -ионов и их расщепление в обменном поле Δ_0 достаточно велики, так что $\eta < 1$, то при дальнейшем понижении температуры система переходит в фазу $\theta = \pm\pi/2$ (Γ_2) при $T = T'_R$, где

$$T'_R = \Delta_0/\text{arth}\eta. \quad (3)$$

В этой фазе энергетические уровни редкоземельных ионов максимально расщеплены. На рис. 11.10 показано поведение энергетических уровней редкоземельных ионов при указанных фазовых переходах.

Такой механизм спонтанных ориентационных фазовых переходов $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$ реализуется в ортоферритах HoFeO_3 ($T_R \approx 60$ К) [21], TbFeO_3 ($T_R \approx 6,5$ К) [22 – 25], в замещенных ортохромитах $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{CrO}_3$ [26].

Рассмотрим теперь поведение системы в поле $H \parallel b$ -оси кристалла; этот случай является наиболее интересным. Энергетические уровни редкоземельных ионов равны

$$\begin{aligned} \text{позиция " + " : } E_{1,2}^{(+)} &= \pm \mu(H_y \sin \alpha_0 + \lambda \sin \theta), \\ \text{позиция " - " : } E_{1,2}^{(-)} &= \pm \mu(H_y \sin \alpha_0 - \lambda \sin \theta). \end{aligned} \quad (4)$$

При малых углах отклонения θ картина полностью аналогична случаю, рассмотренному в § 9.2.

Пусть $T = 0$. Из условия минимума энергии

$$E = \frac{1}{2} K_{ac} \sin^2 \theta - \frac{1}{2} x \mu [|H_y \sin \alpha_0 + \lambda \sin \theta| + |H_y \sin \alpha_0 - \lambda \sin \theta|] \quad (5)$$

получаем следующие равновесные состояния системы. Фаза A , в которой $\theta = 0$, существует всюду, за исключением точки $H_y = 0$. В зависимости от параметра $\eta = K_{ac}/x\Delta_0$ в системе реализуется еще либо угловая фаза B , либо фаза C , в которой $\sin \theta = \pm 1$. При $\eta > 1$ осуществляется угловая фаза B ($\sin \theta = \pm x\mu\lambda/K_{ac}$), которая устойчива при $H_y \sin \alpha_0 \leq x\mu\lambda^2/K_{ac}$. Если же $\eta < 1$, то реализуется фаза C , устойчивая при $H_y \sin \alpha_0 \leq \lambda$.

Поскольку области существования фаз A и B или A и C перекрываются, то между ними происходят фазовые переходы 1-го рода по полю при

$$H_y^0 = \frac{1}{2} x \mu \lambda^2 \csc \alpha_0 / K_{ac} \quad (6a)$$

для перехода $A \leftrightarrow B$ ($\eta > 1$) и

$$H_y^0 = (\lambda - K_{ac}/2x\mu) \csc \alpha_0 \quad (6b)$$

для перехода $A \leftrightarrow C$ ($\eta < 1$).

Рассмотрим поведение энергетических уровней f -ионов при этих переходах (рис. 11.11). Как видно из рисунка, в больших полях энергетические уровни достаточно расщеплены и предпосылки для деформации (неустойчивости) магнитной структуры нет. Поэтому устойчивой фазой является фаза $\theta = 0$ (Γ_4), стабилизируемая энергией анизотропии Fe-подсистемы. Заметим, что в этом случае слагаемые в энергии f -ионов $\pm \mu\lambda \sin \theta$, приводящие к неустойчивости магнитной структуры при $H_y = 0$, взаимно компенсируются, что связано с наличием двух неэквивалентных позиций f -ионов.

С понижением поля энергетические уровни f -ионов в фазе $\theta = 0$ сближаются и при $H_y = 0$ они неизбежно пересеклись бы, если бы не произошла деформация магнитной структуры. Деформация магнитной структуры при $H_y = H_y^0$ (т.е. отклонение спинов ионов Fe^{3+} от a -оси) приводит к растал-

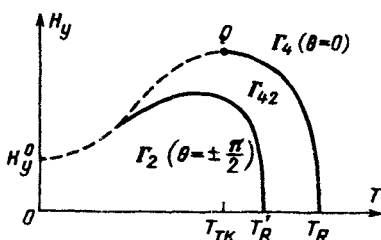
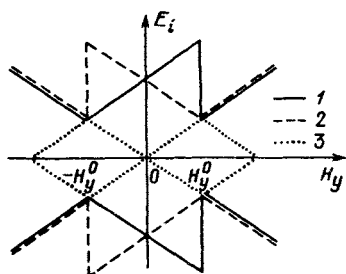


Рис. 11.11. Зависимость энергетических уровней редкоземельных ионов от внешнего поля в процессе перестройки магнитной структуры ортоферрита ($T = 0$): 1 – позиции “+”, 2 – позиции “–”, 3 – неустойчивые состояния

Рис. 11.12. Теоретическая фазовая $H_y - T$ -диаграмма редкоземельного ортоферрита (случай $\eta < 1$); сплошные линии соответствуют фазовым переходам 2-го рода, штриховые – фазовым переходам 1-го рода

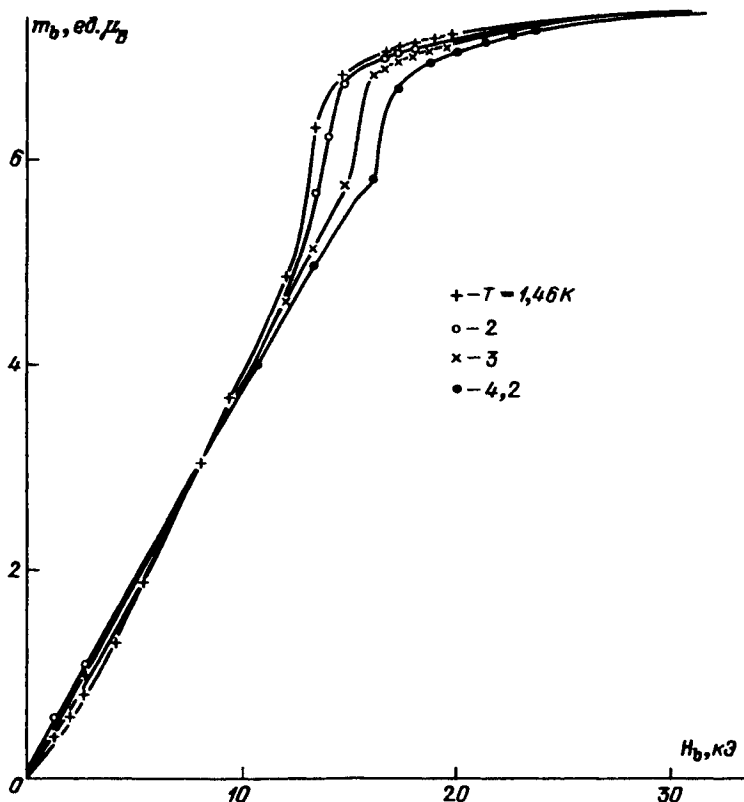


Рис. 11.13. Кривые намагничивания ортоферрита HoFeO_3 при $H \parallel b$ -оси [27]

киванию энергетических уровней, причем по-разному для различных неэквивалентных позиций f -ионов (рис. 11.11).

При конечных температурах поведение системы определяется из условия минимума $\Phi(\theta)$ (2). Соответствующая фазовая $H_y - T$ -диаграмма приведена на рис. 11.12. Из нее видно, что с ростом температуры переход из фазы Γ_2 ($\theta = \pm \pi/2$) в Γ_4 ($\theta = 0$), происходящий под действием поля H_y путем фазового перехода 1-го рода, меняет свой характер и при температуре, большей трикритической ($T_{TK} = 2/3 T_R$) осуществляется путем двух фазовых переходов 2-го рода $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_4$.

Экспериментально фазовые переходы $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_4$ под действием поля $H \parallel b$ -оси наблюдаются в HoFeO_3 [21, 27, 28], в $\text{Dy}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{FeO}_3$ [29] и, возможно, в HoCrO_3 [30]. На рис. 11.13 приведены кривые намагничивания HoFeO_3 вдоль оси b , скачки на которых в области сильных полей обусловлены указанными фазовыми переходами.

Качественно подавление внешним магнитным полем $H \parallel b$ -оси спонтанного ориентационного перехода $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ в HoFeO_3 и $\text{Dy}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{FeO}_3$ объясняется тем, что в достаточно сильном магнитном поле основное состояние редкоземельных ионов уже расщеплено, и поэтому дополнительное

расщепление, вызываемое перестройкой магнитной структуры $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, при понижении T , уже не дает выигрыша в энергии, достаточного для того, чтобы скомпенсировать рост энергии анизотропии Fe-подрешетки.

Подобное подавление структурного перехода внешним полем известно и в случае ян-теллеровских переходов (например, в TmVO_4 [31, 32]).

§ 5. Кроссовер в системе взаимодействующих f -ионов

Рассмотрим ферромагнитный кристалл, помещенный в магнитное поле, магнитные ионы которого имеют систему энергетических уровней, изображенную на рис. 11.14. Предположим, что внешнее и обменное поля в системе направлены вдоль оси квантования, параллельной высокосимметричной оси кристалла, и два нижних уровня имеют точку пересечения (кроссовер) при $H_t = H_{кр}$, где H_t — полное (суммарное) поле, действующее на рассматриваемый ион, которое включает в себя внешнее H и обменное λm поля. Такая ситуация, очевидно, может возникнуть тогда, когда скорость уменьшения энергии возбужденного состояния в магнитном поле превышает подобную скорость, присущую основному состоянию. Модель, близкая к рассматриваемой, впервые исследована Розенфельдом [33]. На рис. 11.14 изображена система нижних уровней E_t^{3+} в металлическом эрбии, иллюстрирующая такую ситуацию. Гамильтониан системы представим в виде (9.1.1). Вблизи пересечения нижних уровней эффективный спин-гамильтониан f -иона

$$\mathcal{H}_{эф} = \left\| \begin{array}{cc} E^* - \mu_1 \Delta H_t^z & \mu_1 (H_t^x - i H_t^y) \\ \mu_1 (H_t^x + i H_t^y) & E^* - \mu_2 \Delta H_t^z \end{array} \right\|, \quad (1)$$

где E^* — энергия в точке пересечения, $H_t = H + \lambda m$, $\Delta H_t^z = H_t^z - (H_t^z)_{кр}$, $\mu_{1,2} = -\mu_B g \langle \psi_{1,2} | J_z | \psi_{1,2} \rangle$, $\mu_1 = -\mu_B g \langle \psi_1 | J_x | \psi_2 \rangle$, $|\psi_{1,2}\rangle$ — волновые функции энергетических уровней в точке их пересечения при $m \parallel H \parallel z$ -оси. Здесь мы рассматриваем для простоты случай аксиальной симметрии и далее полагаем $m = (m_\perp, m_z)$, $H = (H_\perp, H_z)$.

Для описания макроскопических свойств системы вблизи кроссовера воспользуемся для построения неравновесного термодинамического потенциала Φ подходом, изложенным в § 9.1. Будем характеризовать состояние системы переменными σ и χ , связанными с m_\perp, z соотношениями

$$m_\perp = \mu_1 \sigma \sin \chi, \quad m_z = \mu^+ + \mu^- \sigma \cos \chi, \quad (2)$$

где $\mu^\pm = (\mu_2 \pm \mu_1)/2$. В результате для Φ имеем (в расчете на один ион)

$$\Phi(\sigma, \chi) = \Phi_0 - (\mu^+ + \mu^- \sigma \cos \chi) \Delta H_z - \mu_1 \sigma H_\perp \sin \chi - \frac{1}{2} \sigma^2 (T_0 + K_A \cos 2\chi) - TS(\sigma), \quad (3)$$

где $\Phi_0 = E^* + \lambda (\mu^+)^2/2$, $T_0 = \lambda [\mu_1^2 + (\mu^-)^2]/2$, $K_A = \lambda [(\mu^-)^2 - \mu_1^2]/2$, $\Delta H_z = H_z + \lambda \mu^+ - (H_t^z)_{кр}$, $S(\sigma)$ — энтропия, определяемая в (9.1.13).

Термодинамический потенциал (3) практически совпадает с потенциалом анизотропного ферромагнетика, который проанализирован в § 9.1.

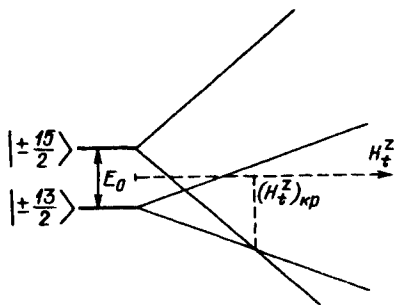


Рис. 11.14. Схематическое изображение структуры энергетических уровней иона Er^{3+} в металлическом эрбии в обменном и внешнем магнитном полях $H_z^z = H_z + \lambda m_z$, направленных вдоль гексагональной оси кристалла

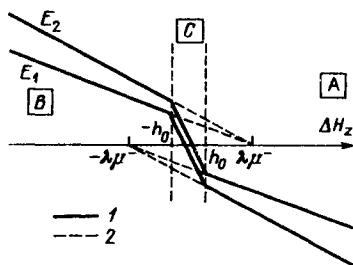


Рис. 11.15. Поведение нижних энергетических уровней системы вблизи точки их пересечения в случае $\mu_{\perp} > \mu^{-}$ ($T = 0$): 1 – устойчивые, 2 – неустойчивые состояния

Поэтому мы ограничимся здесь лишь кратким обсуждением равновесных свойств и фазовых переходов в системе.

Характер поведения системы вблизи кроссовера в поле $H \parallel z$ существенно зависит от соотношения величин μ^{-} и μ_{\perp} или знака K_A . При $K_A < 0$ ($\mu_{\perp} > \mu^{-}$) отклонение m от оси z осуществляется плавно, в виде фазового перехода 2-го рода. Такая картина близка к рассмотренной в § 11.2, иллюстрирующей неустойчивость магнитной структуры при пересечении уровней f -иона в поле.

В данном случае возможны три фазы: две коллинеарные A и B с $m_z^{\pm} = \mu^{\pm} \pm \mu^{-} \sigma(T, \Delta H_z)$ ($\chi = 0, \pi$), которые существуют при $|\Delta H_z| > h_0(T)$, и угловая фаза C с $0 < \chi < \pi$, реализующаяся при $|\Delta H_z| < h_0(T)$. Пороговое поле $h_0(T)$ определяется формулой (9.1.21), в которой достаточно заменить $\mu_z \rightarrow \mu^{-}$. Фазовая $\Delta H_z - T$ -диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 9.2б (или рис. 11.2). На рис. 11.15 показано поведение энергетических уровней ионов вблизи кроссовера.

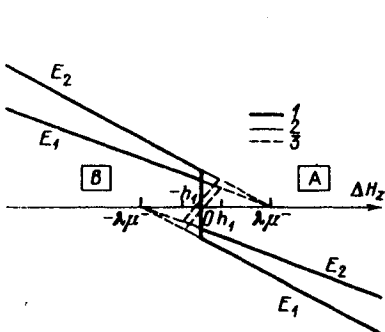


Рис. 11.16. Поведение нижних энергетических уровней системы вблизи точки их пересечения в случае $\mu_{\perp} < \mu^{-}$ ($T = 0$): 1, 2, 3 – соответственно устойчивые, метастабильные и неустойчивые состояния

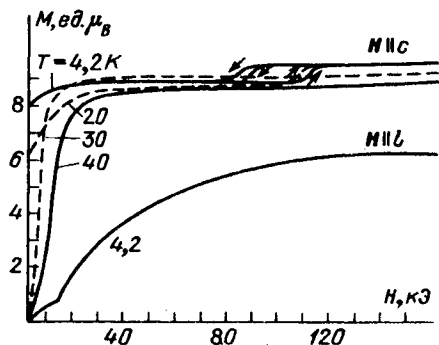


Рис. 11.17. Кривые намагничивания металлического эрбия вдоль гексагональной оси кристалла (ось c) и перпендикулярно ей (ось b) [39]

При $K_A > 0$ ($\mu_1 < \mu^-$) неустойчивость проявляется в виде скачка m вдоль оси z без отклонения от нее, т.е. реализуются только фазы A и B , области существования которых перекрываются. Фазовый переход между ними происходит при $\Delta H_z = 0$. Кривые намагничивания $\Delta m_z(\Delta H_z) = m_z(\Delta H_z) - \mu^+$ и фазовая $\Delta H_z - T$ -диаграмма имеют вид, изображенный соответственно на рис. 9.1, а и 9.2, а. Зависимость энергетических уровней от поля вблизи кроссовера при $T = 0$ приведена на рис. 11.16. Видно, что система, не доходя до точки пересечения уровней в низкополевой фазе B ($\Delta H_z = \lambda \mu^-$), переходит при $\Delta H_z = 0$ в высокополевую фазу A , в которой кроссовер происходит раньше ($\Delta H_z = -\lambda \mu^-$).

Таким образом, в зависимости от соотношения между μ^- и μ_1 в системе возможны два способа обхода кроссовера путем различной деформации ее магнитной структуры. Физическая причина такого различия состоит в том, что при $\mu^- < \mu_1$ вблизи точки пересечения выгоднее расталкивать уровни путем отклонения намагниченности m от поля $H \parallel z$ с выигрышем энергии за счет обменного взаимодействия $\lambda m_1^2/2$, так как m_1 достаточно велика. А при $\mu^- > \mu_1$ отклонение m от z уже невыгодно, так как m_1 мала по сравнению со скачком $\Delta m_z = (\mu_2 - \mu_1) \sigma(T)$. Заметим, что минимальное расстояние между энергетическими уровнями $\Delta E_{\text{мин}}$ так же связано с соотношением μ_1 и μ^- : при $\mu_1 > \mu^-$ $\Delta E_{\text{мин}} = 2\lambda\mu_1^2\sigma(T)$, а при $\mu_1 < \mu^-$ $\Delta E_{\text{мин}} = 2\lambda(\mu^-)^2\sigma(T)$.

Проводя аналогию поведения рассматриваемой системы с анизотропным ферромагнетиком, ответим, что в первом случае ($\mu_1 > \mu^-$) легкая ось перпендикулярна оси z , поэтому в малых полях $|\Delta H_z| < h_0$ происходит отклонение m от оси z . Во втором случае ($\mu_1 < \mu^-$) легкая ось совпадает с осью z , поэтому отклонение m от z невыгодно и происходит резкое перемагничивание $m_z^- \rightarrow m_z^+$ при изменении знака ΔH_z .

Проблема пересечения уровней в магнитных материалах экспериментально изучалась во многих работах [6, 34 – 37]. На рис. 11.17 изображены кривые намагничивания эрбия, измеренные при разных температурах в сильных магнитных полях, приложенных вдоль гексагональной оси. Скачок намагниченности, происходящий в поле $H_z^{\text{кр}} \approx 120$ кЭ, согласно [6, 37] обусловлен пересечением уровней иона Er^{3+} (рис. 11.14). Как следует из приведенного анализа, для параметров Er^{3+} $\mu_{1,2}$ и μ_1 (см. (1)), вычисленных на волновых функциях $|\psi_1\rangle = |13/2\rangle$ и $|\psi_2\rangle = |15/2\rangle$, выполняется соотношение $\mu_1 > \mu^-$, т.е. вблизи пересечения уровней должна происходить плавная перестройка магнитной структуры с отклонением m от H . Согласно эксперименту, однако, на кривой намагничивания наблюдается скачок и гистерзис. Возможной причиной такого несоответствия является магнитокалорический эффект, так как измерения проводились в импульсных полях.

Другими редкоземельными магнетиками, в которых возможны рассмотренные явления при пересечении энергетических уровней ионов в магнитном поле, являются TmSb и LiErF_4 . Согласно расчетам, в TmSb пересечение нижних уровней иона Tm^{3+} должно происходить в поле 400 кЭ [38], а в LiErF_4 у иона Er^{3+} – в поле 200 кЭ [39].

МАГНИТОУПРУГИЕ ЭФФЕКТЫ

К настоящему времени подробно изучена магнитострикция соединений с магнитными ионами, принадлежащими группе железа. Магнитострикция таких соединений относительно невелика и достаточно хорошо описывается классической теорией, развитой в основном в работах Акулова и Калленов [1, 6, 8].

В 1961 г. К.П. Беловым с сотрудниками было экспериментально обнаружено, что магнитострикция редкоземельных металлов тербия и диспропия, а также их сплавов при низких температурах превышает магнитострикцию соединений с ионами группы железа в 10^1-10^3 раз. В дальнейшем было установлено, что явление гигантской магнитострикции наблюдается и в ряде других редкоземельных соединений, а также и в актинидных магнетиках.

В последние годы выяснилось, что магнитострикция редкоземельных соединений интересна не только своей величиной, но и рядом новых, ранее неизвестных свойств: необычно сильной полевой зависимостью, необычной ориентационной зависимостью, которая тесно связана с тем, что магнитострикция здесь определяется пространственной группой симметрии, а не точечной, как в классических теориях. Эти факты, а также и наблюдаемая температурная зависимость магнитострикции редкоземельных соединений, не могут быть объяснены в рамках классической теории.

Качественная интерпретация явления гигантской магнитострикции редкоземельных соединений основана на двух моментах: на наличии большой спин-орбитальной связи в редкоземельных ионах и на отсутствии полного замораживания орбитального момента редкоземельного иона в кристалле, в отличие от полной его замороженности в ионах группы железа, за исключением иона Co^{2+} . Однако количественная теория магнитострикции редкоземельных и актинидных соединений в настоящее время далека от завершения. Основные трудности ее построения обусловлены сложностью электронной структуры редкоземельных ионов в кристаллах и сложностью пространственной кристаллографической структуры этих соединений.

В этой главе рассматривается классическая теория магнитострикции, особенности магнитострикции редкоземельных соединений и некоторые эффекты, обусловленные вращательно-инвариантной теорией магнитоупругих взаимодействий.

§ 1. Феноменологическая теория магнитоупругости

Явление магнитоупругости заключается в изменении равновесных расстояний между узлами кристаллической решетки при изменении намагниченности кристалла. Деформация кристалла определяется из минимизации суммы упругой и магнитоупругой энергии по компонентам тензора деформации.

Магнитоупругую энергию $E_{\text{му}}$ обычно рассматривают в линейном по $\epsilon_{\alpha\beta}$ приближении. При феноменологическом подходе $E_{\text{му}}$ представляют в виде разложения в ряд по направляющим косинусам вектора намагниченности [1-3]. Общее выражение для $E_{\text{му}}$ кристаллов, обладающих несколькими магнитными подрешетками, с точностью до членов второго порядка по намагниченности подрешеток записывается как*)

$$E_{\text{му}} = \sum_{ijkq} \sum_{mn} B_{ijkq}^{mn} \epsilon_{ij} l_k^{(n)} l_q^{(m)},$$

где B_{ijkq}^{mn} — тензор магнитоупругих констант, $l_k^{(n)}$ — направляющие косинусы намагниченности n -й подрешетки. Вид тензора B_{ijkq} для ферромагнитных кристаллов различных симметрий приведен в [4].

Для кубического одноподрешеточного ферромагнетика магнитоупругую и упругую энергии можно представить в виде

$$E_{\text{му}} = \lambda_0 \sum \epsilon_{ii} + \lambda_1 \sum (l_i^2 - 1/3) \epsilon_{ii} + \lambda_2 \sum l_i l_j \epsilon_{ij} (1 - \delta_{ij}), \quad (1)$$

$$E_y = 1/2 c_{11} \sum \epsilon_{ii}^2 + 1/2 c_{12} \sum \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} (1 - \delta_{ij}) + c_{44} \sum \epsilon_{ij}^2 (1 - \delta_{ij}). \quad (2)$$

Равновесные значения величин ϵ_{ij} , определяемые минимизацией энергии

$$E = E_y + E_{\text{му}}, \quad (3)$$

выражаются как

$$\epsilon_{ii} = -\lambda_0 - \lambda_1 (c_{11} - c_{12})^{-1} (l_i^2 - 1/3), \quad \epsilon_{ij} = -1/2 \lambda_2 c_{44}^{-1} l_i l_j (1 - \delta_{ij}). \quad (4)$$

Относительное удлинение кристалла в направлении, задаваемом направляющими косинусами γ_i ($i = 1, 2, 3$) [6],

$$\delta l/l = \sum \epsilon_{ij} \gamma_i \gamma_j = \lambda_0 + 3/2 \lambda_{100} (\sum l_i^2 \gamma_i^2 - 1/3) + 3/2 \lambda_{111} \sum l_i l_j \gamma_i \gamma_j (1 - \delta_{ij}), \quad (5)$$

где

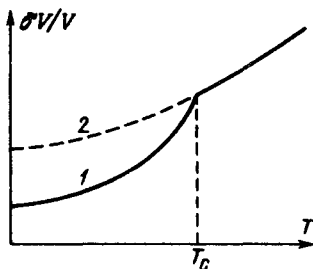
$$\lambda_{100} = -2/3 \lambda_1 (c_{11} - c_{12})^{-1}, \quad \lambda_{111} = -1/3 \lambda_2 c_{44}^{-1}$$

суть константы анизотропной магнитоупругости для осей [100] и [111] соответственно, а λ_0 — константа изотропной, так называемой объемной магнитоупругости.

Объемная магнитоупругость вызывает изотропное изменение объема кристалла $\delta V/V = \lambda_0^3$ без нарушения его симметрии. Она описывается первым слагаемым в $E_{\text{му}}$ (1), пропорциональным сумме диагональных компонент тензора деформации.

*) Члены более высокого порядка по l_i приведены, например, в [5].

Рис. 12.1. Температурные зависимости объемной магнитострикции магнитоупорядоченного кристалла (1) и кристалла без магнитного упорядочения (2) [7]



Обычно объемная магнитострикция велика по сравнению с анизотропной магнитострикцией, описываемой с помощью констант λ_{100} и λ_{111} . Она зависит от величины намагниченности, а следовательно, и от температуры. Основное следствие объемной магнитострикции заключается во влиянии на тепловое расширение кристалла, что, в частности, приводит к его аномалии в точке Кюри (рис. 12.1).

§ 2. Элементы микроскопического подхода

При феноменологическом анализе константы магнитострикции рассматривались как эмпирические параметры, которые можно определить экспериментально. Задачей же микроскопической теории является выяснение связи магнитострикции с электронной структурой магнитных ионов и с магнитной структурой кристалла, а также расчет зависимости магнитострикции от величины внешнего поля, его ориентации и от температуры.

Гамильтониан задачи имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{м}y}^o + \mathcal{H}_{\text{м}y}^f, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_{\text{об}} + \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z, \quad (2)$$

где $\mathcal{H}_{\text{об}}$ — гамильтониан обменного взаимодействия, $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ — гамильтониан взаимодействия ионов с кристаллическим полем, \mathcal{H}_Z — зеемановский гамильтониан взаимодействия ионов с внешним полем, \mathcal{H}_{SL} — гамильтониан спин-орбитального взаимодействия, $\mathcal{H}_{\text{м}y}^o$ и $\mathcal{H}_{\text{м}y}^f$ — одночастичный и двухчастичный магнитоупругие гамильтонианы соответственно (гл. 5).

Для того чтобы рассчитать магнитострикцию, необходимо вычислить вариации уровней энергии магнитных ионов в кристалле, возникающие при его деформации, и, усреднив их с невозмущенной матрицей плотности, найти магнитоупругую энергию системы

$$E_{\text{м}y} = -\sum B_f^{\mu n} \epsilon_i^{\mu j} \langle K_{i\mu}^n \rangle - \sum D_f^{\mu n}(f, g) c_i^{\mu j} \langle K_{i\mu}^n(f, g) \rangle, \quad (3)$$

где символ $\langle \rangle$ означает усреднение по невозмущенной матрице плотности, определяемой гамильтонианом (2).

Рассмотрим магнитострикцию кристаллов с ионами группы железа (*d*-ионы) и с редкоземельными ионами (*f*-ионы).

§ 3. Магнитострикция кристаллов с d -ионами

Магнитострикция кристаллов с d -ионами имеет наиболее простой вид. Это связано с тем, что в большинстве случаев в основном состоянии этих ионов орбитальный момент полностью заморожен. При этом обменное взаимодействие изотропно, а эффективные спин-гамильтонианы, определяющие магнитную анизотропию кристалла, много меньше по величине обменного взаимодействия, поэтому их можно не принимать во внимание. Магнитострикция кристаллов с такими ионами имеет в основном одночастичный характер и обусловлена влиянием спин-орбитального взаимодействия.

Температурная зависимость констант магнитострикции. Рассмотрим в данной модели одноионную магнитострикцию одноподрешеточного кубического ферромагнетика [8–10]. Пусть макроскопическая намагниченность направлена по оси ξ , тогда при усреднении $K_{i\mu}^n$ удобно перейти от кристаллографической системы координат к новой системе с полярной осью вдоль ξ . При этом входящие в $K_{i\mu}^n(S)$ сферические функции

$$Y_n^m(S) = \sum_k D_{mk}^n(\varphi, \theta, 0) Y_n^k(S').$$

Учитывая существующую в данном случае аксиальную симметрию системы относительно оси ξ , найдем

$$\langle Y_n^m(S) \rangle = D_{m0}^n(\varphi, \theta, 0) \langle Y_n^0(S') \rangle.$$

Известно, что $D_{m0}^n(\varphi, \theta, 0) = Y_n^m(\xi)$, поэтому*

$$E_{\text{мн}} = \sum B_j^{\mu n}(T) \epsilon_i^{\mu j} K_{i\mu}^n(\xi), \quad B_j^{\mu n}(T) = B_j^{\mu n} \langle Y_n^0(S') \rangle.$$

Отсюда для температурной зависимости макроскопических коэффициентов магнитострикции получаем

$$B_j^{\mu n}(T)/B_j^{\mu n}(0) = \langle Y_n^0(S') \rangle_T / \langle Y_n^0(S') \rangle_0. \quad (1)$$

В работе [11] было показано, что функция распределения, знание которой необходимо при вычислении температурных средних $\langle Y_n^0(S') \rangle$, для широкого класса приближений (молекулярного поля, спин-волнового, приближения случайной фазы) может быть представлена в виде

$$\rho_m = \exp(xm) / \sum_{m=-S}^S \exp(xm), \quad (2)$$

где x – некоторая функция температуры, вид которой зависит от использованного приближения. Так, например, в приближении молекулярного поля $x = \mu H_{\text{эф}}/T$, где μ – магнитный момент иона (при $T=0$), $H_{\text{эф}}$ – эффективное магнитное поле.

Следует подчеркнуть, что соотношение (2) справедливо только в случае эквидистантного расположения нижних энергетических уровней магнитных ионов, что хорошо выполняется для ионов, основное состояние которых является орбитальным синглетом.

* Отметим, что при $S=1/2$ одночастичный механизм не приводит к появлению магнитоупругой связи, так как в этом случае $\langle Y_n^0(S=1/2) \rangle = 0$.

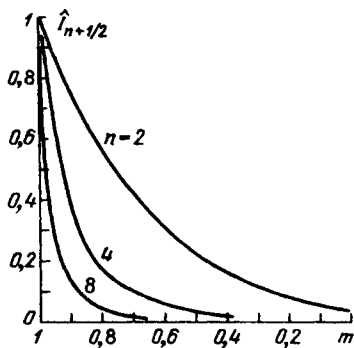


Рис. 12.2. Зависимость $\hat{I}_{n+1/2}$ от приведенной намагниченности

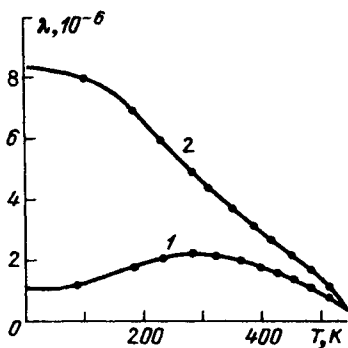


Рис. 12.3. Температурная зависимость констант магнитострикции λ_{100} (1) и λ_{111} (2) для $Y_3Fe_5O_{12}$ [9]

Низкотемпературный предел. При достаточно низких температурах, когда можно пренебречь заселенностью всех уровней, кроме основного и первого возбужденного (т.е. с $m = S$ и $m = S - 1$), выражения (1) приводят к известному закону [5, 8, 12]

$$B_j^{\mu n}(T)/B_j^{\mu n}(0) = m(T)^{n(n+1)/2}, \quad (3)$$

где $m(T)$ – приведенная намагниченность

$$m(T) = M(T)/M(0). \quad (4)$$

Классический предел. В классическом пределе при $S \gg 1$ температурная зависимость констант магнитострикции может быть представлена в виде [8–10]

$$B_j^{\mu n}(T)/B_j^{\mu n}(0) = \hat{I}_{n+1/2} \{L^{-1}(m(T))\}, \quad (5)$$

здесь $\hat{I}_{n+1/2}$ – приведенная функция Бесселя, L^{-1} – обратная функция Ланжевена ($m(T) = L(x) = I_{3/2}(x)$; $x = L^{-1}(m(T))$).

На рис. 12.2 показаны зависимости $\hat{I}_{n+1/2}$ от приведенной намагниченности. Видно, что при не слишком низких температурах, когда $m(T) \approx 1$, основной вклад в магнитострикцию дают инварианты с $n = 2$.

Магнитострикция иттриевого феррита-граната. Рассмотренная теория была с успехом применена к объяснению температурной зависимости констант магнитострикции λ_{111} и λ_{100} в иттриевом феррите-гранате [9, 13]. Иттриевый феррит-гранат представляет собой двухподрешеточный кубический ферримagnetик, магнитную a -подрешетку которого образуют ионы Fe^{3+} , находящиеся в узлах с октаэдрической симметрией, а вторую магнитную a -подрешетку образуют ионы Fe^{3+} , расположенные в узлах с тетраэдрической симметрией окружения. На рис. 12.3 приведено сопоставление экспериментальных данных (точки) по температурной зависимости констант λ_{100} и λ_{111} с теоретическими (сплошные линии).

Полевая зависимость констант магнитострикции иттриевого феррита приведена на рис. 12.4 [13]. Видно, что магнитострикция этого соединения выходит на насыщение в полях $H \approx 500$ Э.

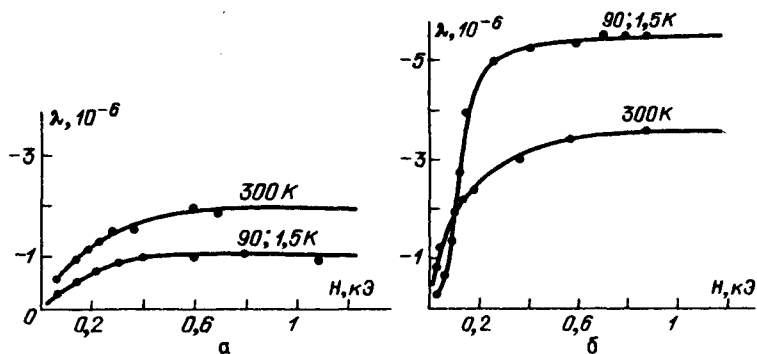


Рис. 12.4. Зависимость констант магнитострикции $Y_3Fe_5O_{12}$ от напряженности поля при разных температурах; а - λ_{100} , б - λ_{111}

Расчет температурных зависимостей констант магнитострикции ферритов, содержащих ионы кобальта, на основе одночастичного механизма был проведен Слончевским [14]. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными работы [15].

Обменный механизм. В гл. 5 было указано, что в двухчастичный магнитоупругий гамильтониан основной вклад дает зависимость обменных интегралов от деформации. Вклад обменного механизма магнитострикции в магнитоупругую энергию имеет вид

$$E_{\text{мн}}^{\text{об}} = - \sum_{f, g, q} \langle S_f S_g \rangle \epsilon^{1q} d_q (f_g). \quad (6)$$

В приближении молекулярного поля корреляционная функция $\langle S_f S_g \rangle$ пропорциональна m^2 . Однако вблизи температуры Кюри для ее вычисления необходимо использовать более строгие методы. Теория кластеров и приближение случайной фазы приводят к существенным уточнениям температурной зависимости эффективных магнитоупругих констант обменной магнитострикции [8].

Важной особенностью выражения (6) является то, что в него входят только такие комбинации компонент $\epsilon_{\alpha\beta}$, которые преобразуются по единичному представлению группы симметрии окружения иона. Это приводит к тому, что обменный механизм магнитострикции в кубических кристаллах вызывает лишь объемную магнитострикцию и не дает вклада в константы λ_{100} и λ_{111} . Если в кубических кристаллах магнитные ионы размещены по узлам, обладающим более низкой, чем кубическая, симметрией окружения, то этот вывод справедлив лишь при условии малости эффективных анизотропных взаимодействий, определяющих магнитную анизотропию кристалла, по отношению к изотропному обменному взаимодействию.

§ 4. Магнитострикция редкоземельных соединений

Магнитоупорядоченные редкоземельные соединения (редкоземельные металлы, интерметаллы, ферриты-гранаты) обладают очень большой величиной магнитострикции ($\delta l/l \approx 10^{-3} - 10^{-4}$), особенно при низких температурах. Значения магнитострикции интерметаллических соединений приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Магнитоотрицательная инерметаллических соединений типа RFe_2 [16]

Соединение	4,2 К		300 К	
	$\lambda_{111}, 10^{-3}$	$\lambda_{100}, 10^{-4}$	$\lambda_{111}, 10^{-3}$	$\lambda_{100}, 10^{-5}$
$SmFe_2$	—	—	-2,3	—
$TbFe_2$	4,4	—	2,5	—
$DyFe_2$	—	-1,6	—	0
$HoFe_2$	0,776	-7,45	0,2	-6,7
$ErFe_2$	-1,85	—	-0,28	—
$TmFe_2$	-3,62	—	-0,21	—

В сильных магнитных полях ($H \sim 10^4 - 10^5$ Э) многие парамагнитные редкоземельные соединения, такие как, например, галлаты-гранаты $R_3Ga_5O_{12}$ (R — редкоземельный элемент), германаты-гранаты $SrR_2Ge_3O_{12}$, фториды $LiRF_4$, титанаты тербия $Tb_2Ti_2O_7$, Tb_2TiO_5 , обнаруживают магнитоотрицательные деформации, которые сравнимы по величине с магнитоотрицательной магнитоупорядоченных материалов. Подробный обзор работ, посвященных экспериментальному исследованию магнитоотрицательной редкоземельных (и актинидных) соединений, и существующую в настоящее время весьма обширную библиографию по этому вопросу можно найти в [16].

Кроме своей величины, магнитоотрицательная редкоземельных соединений интересна рядом новых свойств, не возникающих в кристалле с d -ионами [17, 18], а именно: очень сильной полевой зависимостью, необычной ориентационной зависимостью и т.д.

Все эти факты, а также наблюдаемая температурная зависимость магнитоотрицательной, не могут быть объяснены в рамках классических теорий [1, 6, 8-11].

Напомним, что условием применимости классических теорий является малость эффективных анизотропных спин-гамильтонианов, характеризующих магнитную анизотропию кристалла, по сравнению с величиной изотропного обменного взаимодействия. Для редкоземельных ионов таким анизотропным гамильтонианом является гамильтониан кристаллического поля. Однако в большинстве редкоземельных соединений взаимодействие редкоземельных ионов с кристаллическим полем больше по величине обменного взаимодействия, либо сравнимо с ним.

Кристаллическое поле оказывает существенное влияние на электронную структуру редкоземельных ионов и, следовательно, на магнитоотрицательную редкоземельных соединений. Часто основное состояние редкоземельного иона в кристаллическом поле представляет собой группу уровней (либо уровень), достаточно четко отделенных от вышележащих уровней. Исследуем магнитоупругие свойства кристаллов с такими ионами при низких температурах, когда можно пренебречь заселенностью всех уровней редкоземельного иона, кроме основной группы. Рассмотрим одночастичный механизм магнитоупругого взаимодействия.

Гамильтониан задачи имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{му}}, \quad (1)$$

где $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ — гамильтониан кристаллического поля, \mathcal{H}_Z — гамильтониан взаимодействия редкоземельного иона с эффективным магнитным полем

$$\mathcal{H}_Z = -\sum_i \mu_i H_{\text{эф}i},$$

здесь $H_{\text{эф}} = H + H_{\text{об}}$, $H_{\text{об}}$ — обменное поле, действующее на редкоземельный ион со стороны других магнитных ионов, $\mu_i = -\mu_B g J J_i$ — компонента оператора магнитного момента иона, $\mathcal{H}_{\text{му}}^0$ — одночастичный магнитоупругий гамильтониан (5.2.4).

Магнитоупругая энергия определяется линейными по ϵ вариациями уровней энергии редкоземельного иона, обусловленными возмущением $\mathcal{H}_{\text{му}}$. При вычислении этих поправок удобно спроецировать гамильтониан (1) на пространство E_0 , порождаемое актуальными состояниями, которые фактически определяют "основное" состояние системы, т.е. такими состояниями, заселенности которых необходимо учитывать при данной температуре. Такое проецирование можно произвести, как и выше (см. гл. 2), при помощи теории возмущений

$$(\mathcal{P}\mathcal{H}\mathcal{P}^{-1})_{ij} = \langle i | \mathcal{H}_{\text{кр}} + V | j \rangle - \sum_m W_m^{-1} \langle i | V | m \rangle \langle m | V | j \rangle + \dots, \quad (2)$$

$$V = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{му}}.$$

Здесь состояния $|i\rangle, |j\rangle \in E_0$, а состояния $|m\rangle$ не принадлежат E_0 , энергия центра тяжести основного состояния положена равной нулю, W_m — энергия состояния $|m\rangle$.

Для нахождения магнитоупругой энергии необходимо диагонализировать матрицу (2) и найти зависящие от $H_{\text{эф}}$ и $\epsilon_{\alpha\beta}$ уровни энергии иона $E_n(\epsilon, H_{\text{эф}})$ в линейном по ϵ приближении, затем рассчитать термодинамический потенциал (на один редкоземельный ион)

$$\Phi = -T \ln \sum_n \exp(-E_n/T)$$

и выделить из него магнитоупругую энергию по формуле

$$E_{\text{му}} = E(\epsilon, H_{\text{эф}}) - E(\epsilon, 0), \quad E(\epsilon, H_{\text{эф}}) = \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \partial\Phi / \partial\epsilon_{\alpha\beta}. \quad (3)$$

Результат такой процедуры существенно зависит от основного состояния иона в кристаллическом поле. Рассмотрим некоторые наиболее характерные случаи.

Синглетное основное состояние. Здесь для вычисления магнитоупругих вкладов в энергию основного состояния необходимо учитывать поправки третьего порядка теории возмущений по $\|V\|/W_m \ll 1$, так как линейные по $\epsilon_{\alpha\beta}$ члены первого порядка согласно (2) не зависят от $H_{\text{эф}}$, и, следовательно, не дадут вклада в $E_{\text{му}}$ (3), а актуальные слагаемые второго порядка теории возмущений

$$\sum_m W_m^{-1} (\langle 0 | \mathcal{H}_Z | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_{\text{му}} | 0 \rangle + \langle 0 | \mathcal{H}_{\text{му}} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_Z | 0 \rangle)$$

здесь обращаются в нуль, что следует из инвариантности системы относительно обращения времени (см. соотношения (3.3.4), \mathcal{H}_Z — T -нечетный, а

\mathcal{H}_{My} – T -четный операторы). Итак, магнитоупругая энергия в случае синглетного основного состояния при $T < W$ равна

$$E_{\text{My}} = \sum (W_m W_k)^{-1} \{ (\mathcal{H}_{\text{My}})_{0m} (\mathcal{H}_Z)_{mk} (\mathcal{H}_Z)_{k0} + (\mathcal{H}_Z)_{0m} (\mathcal{H}_{\text{My}})_{mk} (\mathcal{H}_Z)_{k0} + (\mathcal{H}_Z)_{0m} (\mathcal{H}_Z)_{mk} (\mathcal{H}_{\text{My}})_{k0} \} - (\mathcal{H}_{\text{My}})_{00} \sum W_m^{-2} |(\mathcal{H}_Z)_{0m}|^2 \equiv \sum \epsilon_{\alpha\beta} H_{\alpha\phi} H_{\beta\phi} b_{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (4)$$

Мы не будем приводить здесь громоздкие выражения для коэффициентов $b_{\alpha\beta\gamma\delta}$, их явный вид следует из (4).

Магнитоупругая энергия (4) может быть оценена следующим образом:

$$E_{\text{My}} \approx (\mu H_{\alpha\phi}/W)^{-2} B \epsilon \approx W^{-1} H_{\alpha\phi} M B \epsilon,$$

где μ – величина порядка μ_B , определяемая матричными элементами операторов μ_α и $K_{i\mu}^{nq}$ (см. 5.2.7), M – магнитный момент редкоземельного иона, который имеет ванфлековский характер: $M = \chi_{\text{ВФ}} H_{\alpha\phi}$ (см. гл. 3), W – характерное расстояние между основным и возбужденными синглетами иона, $B \approx 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$ – магнитоупругие константы, описывающие изменение кристаллического поля, действующего на редкоземельные ионы при деформации.

Крамерсовский дублет. Гамильтониан $V = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{My}}$ двояким образом воздействует на основной дублет: а) вызывает расщепление его уровней, б) приводит к смещению его центра тяжести. В данном случае, в силу соотношений

$$\langle \psi_0 | \mathcal{H}_{\text{My}} | \psi_0 \rangle = \langle \bar{\psi}_0 | \mathcal{H}_{\text{My}} | \bar{\psi}_0 \rangle, \quad \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{\text{My}} | \bar{\psi}_0 \rangle = 0,$$

где $\psi_0, \bar{\psi}_0$ – собственные функции дублета в кристаллическом поле, $\bar{\psi}_0$ – состояние, крамерсово сопряженное состоянию ψ_0 , линейные по ϵ поправки первого порядка теории возмущений вызывают смещение центра тяжести дублета, не зависящее от эффективного поля, и поэтому не дают вклада в E_{My} (3).

Магнитоупругие поправки, связанные со смещением центра тяжести дублета, возникают при учете членов третьего порядка теории возмущений. Вклад этих поправок в E_{My} аналогичен магнитоупругой энергии для синглетного основного состояния (см. (4)).

Более существенными являются магнитоупругие поправки, связанные с вариацией расщепления уровней дублета под влиянием \mathcal{H}_{My} . Они возникают во втором порядке теории возмущений по $\|V\|/W \ll 1$ и дают вклад как в диагональные, так и в недиагональные элементы матрицы (2), которые имеют вид

$$(P\mathcal{K}P^{-1})_{kl} = V_{kl} - \sum G_{\alpha\gamma\delta}^{kl} H_{\alpha\phi} \epsilon_{\gamma\delta} + O(H_{\alpha\phi}^2), \quad (5)$$

$$G_{\alpha\gamma\delta}^{kl} = \sum_m W_m^{-1} \{ \langle k | \mu_\alpha | m \rangle \langle m | N_{\gamma\delta} | l \rangle + \langle k | N_{\gamma\delta} | m \rangle \langle m | \mu_\alpha | l \rangle \},$$

$$k, l = 1, 2, \quad |1\rangle \equiv |\psi_0\rangle, \quad |2\rangle \equiv |\bar{\psi}_0\rangle. \quad (6)$$

Воспользовавшись соотношениями (3.3.4), найдем, что $G_{\alpha\gamma\delta}^{11} = -G_{\alpha\gamma\delta}^{22}$, при этом, разумеется, $G_{\alpha\gamma\delta}^{21} = (G_{\alpha\gamma\delta}^{12})^*$.

Зависимость уровней энергии иона от $H_{\alpha\phi}$ и $\epsilon_{\alpha\beta}$ в данном случае удобно описать с помощью эффективного спин-гамильтониана. Раскладывая (5)

по матрицам Паули σ_α и опуская члены, не приводящие к возникновению магнитоупругой связи, найдем

$$H_{\text{эф}} = -\sum_{\beta} (g_{\beta} H_{\text{эф}} \sigma_{\beta} + \sum_{\alpha\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} H_{\text{эф}} \alpha) \sigma_{\beta} - I \sum b_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\alpha\beta} H_{\text{эф}} \gamma H_{\text{эф}} \delta, \quad (7)$$

где I — единичная матрица, g_{β} — компоненты g -тензора основного дублета (мы для простоты полагаем, что он имеет диагональную форму), действительные коэффициенты $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ равны

$$G_{\alpha\gamma\delta} = G_{\alpha\gamma\delta}^{11}, \quad G_{\alpha\chi\gamma\delta} = \text{Re } G_{\alpha\gamma\delta}^{21}, \quad G_{\alpha\chi\gamma\delta} = \text{Im } G_{\alpha\gamma\delta}^{21}.$$

Симметрия тензора $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ определяется симметрией окружения иона. Последнее слагаемое в (7) представляет собой магнитоупругие поправки, связанные со смещением центра тяжести дублета, которые возникают при учете членов третьего порядка теории возмущений. Поэтому в общем случае $|G_{\alpha\beta\gamma\delta}| \gg |b_{\alpha\beta\gamma\delta}|$.

Отметим, что спиновый гамильтониан (7), за исключением последнего слагаемого, можно получить феноменологически, варьируя g -тензор основного дублета иона

$$g_{\alpha\beta} = g_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta},$$

тогда

$$H_{\text{эф}} = -\sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta} H_{\text{эф}} \alpha \sigma_{\beta}$$

совпадает с (7).

Магнитоупругая поправка к нижнему уровню дублета, определяющая магнитоупругую энергию $T=0\text{K}$, как видно из структуры выражения (7), может быть оценена следующим образом:

$$\delta E_0 = -W^{-1} M_0 H_{\text{эф}} B \epsilon,$$

где M_0 — магнитный момент иона при $T=0\text{K}$, W — характерное расстояние между основным и возбужденными дублетами. При конечных температурах в этой оценке следует заменить M_0 на $M(T)$, где $M(T)$ — средний магнитный момент иона.

Используя спиновой гамильтониан (7), получим по приведенной выше схеме выражение для магнитоупругой энергии

$$E_{\text{м}y} = E_{\text{м}y}^{(1)} + E_{\text{м}y}^{(2)}, \quad (8)$$

$$E_{\text{м}y}^{(1)} = \sum G_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} H_{\text{эф}} \alpha (M_{\beta}/g_{\beta}), \quad (9)$$

$$E_{\text{м}y}^{(2)} = \sum b_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\alpha\beta} H_{\text{эф}} \gamma H_{\text{эф}} \delta, \quad (10)$$

где

$$M_{\beta} = g_{\beta}^2 H_{\text{эф}} \beta \chi$$

— компонента магнитного момента иона, обусловленная основным дублетом

$$\chi = \Delta^{-1} \text{th } \Delta/T, \quad \Delta = \left\{ \sum_{\alpha} (g_{\alpha} H_{\text{эф}} \alpha)^2 \right\}^{1/2}.$$

Из выражения (8) можно оценить магнитоупругость [17]

$$\delta l/l = G H_{\text{эф}} M(H_{\text{эф}}, T) + b H_{\text{эф}}^2, \quad (11)$$

где коэффициенты $G(b)$ определяются значениями $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ($b_{\alpha\beta\gamma\delta}$), величинами упругих констант, ориентацией $H_{\text{эф}}$ и направлением измерения.

Отметим, что в силу соотношений $|G_{\alpha\beta\gamma\delta}| > |b_{\alpha\beta\gamma\delta}|$ основной вклад в магнитоупругую энергию (8) при низких температурах дает слагаемое $E_{\text{МУ}}^{(1)}$ (9). Однако при повышении T величина $E_{\text{МУ}}^{(1)}$ уменьшается, и в случае $M(H_{\text{эф}}, T) \ll 1$ становится существенным влияние слагаемого $E_{\text{МУ}}^{(2)}$ (10).

Обсудим более подробно полевую и температурную зависимость магнитострикции. Представим выражение (9) в виде

$$E_{\text{МУ}} = \sum G_{\alpha\beta\gamma\delta} (H_{\text{эф}}, T) \epsilon_{\gamma\delta} l_1^\alpha l_2^\beta, \quad (12)$$

$$G_{\alpha\beta\gamma\delta} (H_{\text{эф}}, T) = G_{\alpha\beta\gamma\delta} H_{\text{эф}} m(H_{\text{эф}}, T),$$

где $l_1^\alpha = H_{\text{эф}\alpha} / H_{\text{эф}}$, $l_2^\beta = m_\beta / m$, $m_\beta = M_\beta / g_\beta$.

$$m = (\sum_\alpha m_\alpha^2)^{1/2} = \text{th } \Delta/T = M(H_{\text{эф}}, T) / M(H_{\text{эф}}, 0)$$

(m — приведенный магнитный момент иона). Из (12) следует, что температурная зависимость эффективных магнитоупругих констант $G_{\alpha\beta\gamma\delta}(H_{\text{эф}}, T)$ для парамагнетиков определяется функцией $m(T)$, а не $m(T)^{n(n+1)/2}$ ($n = 2, 4, 6$), как в классических теориях. Другая важная особенность магнитострикции редкоземельных соединений заключается в том, что их эффективные магнитоупругие константы обладают сильной полевой зависимостью и изменяются линейно с полем, когда намагниченность кристалла полностью насыщена (в классических теориях в этом случае константы магнитострикции вообще от поля не зависят). Подчеркнем, что эти особенности обусловлены тем, что эффективные константы магнитоупругой связи определяются не только нижними уровнями, а главным образом влиянием возбужденных состояний. Это является своеобразным аналогом ванфлековской восприимчивости в магнитоупругости и определяет величину констант магнитострикции. Они пропорциональны произведению констант магнитоупругого гамильтониана $B_{jq}^{\mu n}$ на $MH_{\text{эф}}/W$. На рис. 12.5 приведена полевая зависимость магнитострикции парамагнетика LiErF_4 , измененная при различных температурах в работе [17].

В общем случае магнитоупругая энергия (9) определяется большим числом магнитоупругих констант $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$, однако требования симметрии значительно понижают количество их независимых величин. Приведем

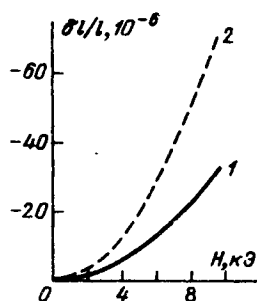


Рис. 12.5. Зависимость магнитострикции в LiErF_4 от напряженности поля вдоль направления $[100]$ при температурах 4,2 (1) и 1,6 К (2)

выражение магнитоупругой энергии для некоторых типов симметрии окружения редкоземельного иона.

Кубическая симметрия:

$$E_{\text{мy}} = -G^{\alpha} \epsilon^{\alpha} H_{\text{эф}} m - 1/4 G^{\gamma} [(\epsilon_{zz} - 1/3 \epsilon^{\alpha})(3H_{\text{эфz}} m_z - H_{\text{эф}} m) + (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})(H_{\text{эфx}} m_x - H_{\text{эфy}} m_y)] - 1/2 G^{\epsilon} [\epsilon_{yz}(H_{\text{эфy}} m_z + H_{\text{эфz}} m_y) + \epsilon_{xz}(H_{\text{эфx}} m_z + H_{\text{эфz}} m_x) + \epsilon_{xy}(H_{\text{эфx}} m_y + H_{\text{эфy}} m_x)], \quad (13)$$

$$\epsilon^{\alpha} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}.$$

Гексагональная симметрия:

$$E_{\text{мy}} = -H_{\text{эф}} m [G_{11}^{\alpha} \epsilon^{\alpha 1} + 1/2 \sqrt{3} G_{21}^{\alpha} \epsilon^{\alpha 2}] - 1/2 \sqrt{3} (H_{\text{эфz}} m_z - 1/3 H_{\text{эф}} m) (G_{12}^{\alpha} \epsilon^{\alpha 1} + G_{22}^{\alpha} \epsilon^{\alpha 2}) - 1/2 G^{\gamma} [1/2 (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \times (H_{\text{эфx}} m_x - H_{\text{эфy}} m_y) + \epsilon_{xy} (H_{\text{эфx}} m_y + H_{\text{эфy}} m_x)] - 1/2 G^{\epsilon} [\epsilon_{yz} (H_{\text{эфy}} m_z + H_{\text{эфz}} m_y) + \epsilon_{xz} (H_{\text{эфx}} m_z + H_{\text{эфz}} m_x)], \quad (14)$$

$$\epsilon^{\alpha 1} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}, \quad \epsilon^{\alpha 2} = \epsilon_{zz} - 1/3 \epsilon^{\alpha 1}.$$

Орторомбическая симметрия:

$$E_{\text{мy}} = -\sum G_{\mu j}^k \epsilon^{\mu j} H_{\text{эф}} (\mu \times k) m_k, \quad (15)$$

где $\epsilon^{\mu j}$, $H_{\text{эф}\nu}$ (m_{ν}) приведены в табл. 5.2. Здесь и выше коэффициенты G_{rq}^p определяются комбинациями констант $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$.

Квазидублет. В данном случае линейные по ϵ магнитоупругие поправки, связанные с изменением под воздействием деформации расщепления уровней квазидублета, возникают уже в первом порядке теории возмущений. Это объясняется тем, что собственные функции квазидублета ψ_1 и ψ_2 (при $H_{\text{эф}} = 0$) не являются в общем случае крамерово сопряженными друг другу.

Выражение для магнитоупругой энергии при учете поправок первого и второго порядка теории возмущений в данном случае можно представить в виде

$$E_{\text{мy}} = E_{\text{мy}}^{(1)} + E_{\text{мy}}^{(2)},$$

где $E_{\text{мy}}^{(1)}$ имеет зависимость от $\epsilon_{\alpha\beta}$, M , $H_{\text{эф}}$, близкую к зависимости для крамеровского дублета (9), а $E_{\text{мy}}^{(2)}$, определяемая поправками первого порядка теории возмущений, записывается как

$$E_{\text{мy}}^{(2)} = 1/2 \Delta_0 (\chi(H_{\text{эф}}) - \chi(0)) \sum B_{jq}^1 \epsilon_i^{1j} [\langle \psi | K_{1i}^{nq} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | K_{1n}^{nq} | \psi_2 \rangle], \quad (16)$$

где ψ_1 , ψ_2 — собственные функции двух уровней квазидублета основного состояния иона (при $H_{\text{эф}} = 0$), соответствующие энергиям $-\Delta_0$ и Δ_0 ,

$$\chi(H_{\text{эф}}) = \Delta^{-1} \text{th} \Delta/T, \quad \Delta = [\Delta_0^2 + |\sum_{\alpha} H_{\text{эф}\alpha} \langle \psi_1 | \mu_{\alpha} | \psi_2 \rangle|^2]^{1/2}.$$

Важной особенностью выражения (16) является то, что в него входят только такие комбинации компонент $\epsilon_{\alpha\beta}$, которые преобразуются по единичному представлению точечной группы симметрии окружения иона.

Получим выражения $E_{\text{My}}^{(1)}$ и $E_{\text{My}}^{(2)}$ для орторомбической симметрии ($D_2(222), mm2, mmm$).

Пусть волновые функции ψ_1, ψ_2 двух уровней основного квазидублета преобразуются соответственно по представлениям Γ_A и Γ_B группы $222, mm2, mmm$, а волновые функции возбужденных состояний — по Γ_k . Все волновые функции выбираются действительными, тогда матричные элементы оператора \mathcal{H}_{My} — действительные, а оператора \mathcal{H}_Z — мнимые величины. В первом порядке теории возмущений уровни энергии иона в присутствии деформации и эффективного поля определяются из диагонализации матрицы

$$\left\| \begin{array}{cc} -\Delta_0 + (\mathcal{H}_{\text{My}})_{11} & (\mathcal{H}_Z)_{12} + (\mathcal{H}_{\text{My}})_{12} \\ (\mathcal{H}_Z)_{21} + (\mathcal{H}_{\text{My}})_{21} & \Delta_0 + (\mathcal{H}_{\text{My}})_{22} \end{array} \right\|$$

и имеют в линейном по ϵ приближении вид

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} (\mathcal{H}_{\text{My}})_{11} + (\mathcal{H}_{\text{My}})_{22} \pm \{ \Delta + \frac{1}{2} \Delta^{-1} \Delta_0 [(\mathcal{H}_{\text{My}})_{22} - (\mathcal{H}_{\text{My}})_{11}] \}, \quad (17)$$

где

$$\Delta = [\Delta_0^2 + (\mu_g H_{\text{эф}g})^2]^{1/2}, \quad \mu_g = -i \langle \psi_1 | \hat{\mu}_g | \psi_2 \rangle, \quad (18)$$

$$(\mathcal{H}_{\text{My}})_{kk} = \sum B_{jq}^{1n} \epsilon^{ij} \langle \psi_k | K_1^{nq} | \psi_k \rangle,$$

$$k = 1, 2, \quad | \psi_1 \rangle = | A \rangle, \quad | \psi_2 \rangle = | B \rangle.$$

Индекс g обозначает состояние, которое определяется как $\Gamma_g = \Gamma_A \times \Gamma_B$. Используя (17), найдем, что магнитоупругая энергия, обусловленная поправками первого порядка теории возмущений, имеет вид

$$E_{\text{My}}^{(2)} = \frac{1}{2} \Delta_0 (\chi(H_{\text{эф}}) - \chi(0)) \sum B_{jq}^{1n} \epsilon^{ij} [\langle A | K_1^{nq} | A \rangle - \langle B | K_1^{nq} | B \rangle],$$

$$\chi(H_{\text{эф}}) = \Delta^{-1} \text{th} \Delta/T, \quad (19)$$

Δ определено в (18).

Однако выражения (19) бывает недостаточно для интерпретации экспериментальных данных по магнитоупругости соединений с редкоземельными ионами, обладающими квазидублетным основным состоянием. Здесь также в общем случае необходим учет влияния возбужденных уровней на магнитоупругие свойства (члены второго порядка теории возмущений).

Проведем такие же выкладки, как и в случае крамерсовского дублета, и найдем, что при учете поправок второго порядка теории возмущений

$$E_{\text{My}} = E_{\text{My}}^{(1)} + E_{\text{My}}^{(2)}, \quad (20)$$

$$E_{\text{My}}^{(1)} = - \sum_{j,\mu} B_j^\mu \epsilon^{\mu j} m_g H_{\text{эф}(\mu \times g)} + N_j^\mu \chi \epsilon^{1j} H_{\text{эф}\mu}^2 + \kappa_j^\mu \chi \epsilon^{8j} H_{\text{эф}\mu} H_{\text{эф}(\mu \times g)},$$

причем магнитный момент иона, обусловленный основным квазидублетом, равен

$$m_g = \mu_g^2 H_{\text{эф}g} \chi.$$

Слагаемое $E_{\text{мy}}^{(2)}$ определяется выражением (19). Константы B_j^μ , N_j^μ , κ_j^μ (они действительны) равны

$$\begin{aligned}
 B_j^\mu &= i \sum_{mnk} (\mu_g W_k)^{-1} B_{jm}^{\mu n} [\langle A | K_\mu^{nm} | k \rangle \langle k | \hat{\mu}_\mu \times g | B \rangle + \langle A | \hat{\mu}_\mu | k \rangle \langle k | K_\mu^{nm} | B \rangle], \\
 N_j^\mu &= 1/4 \sum B_{jm}^{\mu n} (\langle A | K_1^{nm} | A \rangle - \langle B | K_1^{nm} | B \rangle) W_k^{-1} (|\langle A | \hat{\mu}_\mu | k \rangle|^2 - \\
 &\quad - |\langle B | \hat{\mu}_\mu | k \rangle|^2), \\
 \kappa_j^\mu &= - \sum B_{jm}^{\mu n} \langle A | K_g^{nm} | B \rangle W_k^{-1} \langle A | \hat{\mu}_\mu | k \rangle \langle k | \hat{\mu}_\mu \times g | B \rangle.
 \end{aligned} \tag{21}$$

Выше были приведены выражения для магнитоупругой энергии для определенных типов симметрии окружения редкоземельных ионов. Эти выражения описывают магнитоупругую энергию кристалла в том случае, если симметрия окружения совпадает с симметрией всего кристалла. Однако во многих редкоземельных соединениях редкоземельные ионы располагаются по нескольким неэквивалентным типам узлов, обладающим более низкой симметрией окружения, чем макроскопическая симметрия кристалла. Этот факт наряду с сильной локальной анизотропией, присущей данному узлу, определяет сложную магнитную структуру таких соединений и отчетливо проявляется в магнитоупругости [18, 19]. Так, в частности, рассмотренный выше обменный механизм магнитоупругой связи (12.3.9) при изотропном обмене дает существенный вклад в константы анизотропной магнитострикции даже для кубических кристаллов [19].

Проведем теперь сравнительный анализ величин магнитострикции редкоземельных соединений и соединений с ионами группы железа, основное состояние которых представляет собой орбитальный синглет, на примере одночастичного механизма.

Было показано, что

$$E_{\text{мy}}^f \sim MH_{\text{об}} W_f^{-1} \epsilon \delta W_f / \delta \epsilon \sim MH_{\text{об}} \delta \ln W_f / \delta \ln \epsilon, \tag{22}$$

где W_f — величина кристаллического поля, действующего на редкоземельные ионы в кристаллах.

Для кристаллов с d -ионами

$$E_{\text{мy}}^d \sim (\lambda / W_d)^2 \epsilon \delta W_d / \delta \epsilon \sim W_d^{-1} \lambda^2 \delta \ln W_d / \delta \ln \epsilon, \tag{23}$$

здесь λ — константа спин-орбитальной связи.

Отношение $E_{\text{мy}}^f$ к $E_{\text{мy}}^d$ равно

$$E_{\text{мy}}^f / E_{\text{мy}}^d \approx MH_{\text{об}} W_d \lambda^{-2}. \tag{24}$$

Подставив в (24) характерные для d -ионов значения величин W и λ : $W \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\lambda \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$, найдем, что

$$E_{\text{мy}}^f / E_{\text{мy}}^d \approx MH_{\text{об}} / 1 \text{ см}^{-1}.$$

В редкоземельных магнетиках $MH_{\text{об}}$ порядка $10^1 - 10^3 \text{ см}^{-1}$, чем и объясняется большая величина магнитострикции этих соединений.

Напомним, что константы $B_{jq}^{\mu n}$, описывающие вариации кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион при деформации ($\delta W_f / \delta \epsilon$)

(см. (5.2.7)), представляют собой произведения комбинаций констант c_{mn}^{kl} деформационного гамильтониана (5.2.3) на величину $a_n \langle r^n \rangle$, где r — радиус $4f$ -оболочки, a_n — параметры Стевенса.

В редкоземельных металлах основной вклад в магнитоупругое взаимодействие дают квадратичные по J магнитоупругие гамильтонианы. При этом константы c_{mn}^{kl} слабо меняются при переходе от одного редкоземельного металла к другому. Отсюда следует, что зависимость констант магнитострикции редкоземельных металлов от порядкового номера редкоземельного элемента в основном определяется параметром a_2 . Параметр a_2 определяет форму облака $4f$ -электронов. Для ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} $a_2 > 0$ ($4f$ -облако вытянуто вдоль направления магнитного момента), а для Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} $a_2 < 0$ ($4f$ -облако сплюснуто). В соответствии с этим изменяется знак констант магнитострикции в ряду редкоземельных металлов при переходе от Ho к Er [16]. Следует отметить, что для других типов редкоземельных соединений, таких как, например, редкоземельные ферриты-гранаты, это правило не выполняется.

В настоящем параграфе была рассмотрена магнитострикция кристаллов, обусловленная редкоземельными ионами с синглетным (Eu^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+}), дублетным (Dy^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+}) или квазидублетным (Ho^{3+} , Tb^{3+}) основным состоянием. Однако среди редкоземельных ионов имеются такие ионы (Gd^{3+} , Eu^{2+}), которые находятся в S -состоянии (их основное состояние представляет собой орбитальный синглет). Магнитострикция кристаллов с такими ионами невелика ($\delta l/l \sim 10^{-6}$) и описывается классическими теориями.

Особенности магнитоупругих свойств редкоземельных гранатов, связанные с наличием в их структуре неэквивалентных узлов, обладающих более низкой, чем макроскопическая симметрия кристалла, симметрией окружения, будут рассмотрены в гл. 13.

§ 5. Магнитоупругость и электрон-вращательное взаимодействие

Выше было рассмотрено явление магнитострикции. Оно заключается во влиянии магнитного состояния кристалла на его размеры и форму и описывается линейными по ϵ_{ij} членами в разложении термодинамического потенциала системы по ϵ_{ij} и Q^* ($Q_i = -\frac{1}{2} e_{ijk} \omega_{jk}$). Линейные по Q поправки к термодинамическому потенциалу определяют момент вращающих сил, действующих на магнитный кристалл.

Эти поправки $\delta \Phi_{вр}$ можно получить, усреднив гамильтониан

$$\mathcal{H}_{вр} = \mathcal{H}^{(1)} - \mathcal{H}_{м\gamma} = i [\mathcal{H}_{кр}, JQ], \quad (1)$$

где $\mathcal{H}^{(1)}$ определяется выражением (5.4.4), по собственным состояниям гамильтониана $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{кр} + \mathcal{H}_Z$. Представив гамильтониан (1) в виде

$$\mathcal{H}_{вр} = i [\mathcal{H}_0, JQ] - i [\mathcal{H}_Z, JQ],$$

*) Q — угол поворота решетки (гл. 5).

найдем, что в расчете на один магнитный ион

$$\begin{aligned} \delta\Phi_{\text{вр}} &= \langle \mathcal{H}_{\text{вр}} \rangle = -i \langle [\mathcal{H}_Z, JQ] \rangle = -\sum Q_j e_{jkq} H_{3\Phi k} \langle \mu_q \rangle = \\ &= -\sum Q_j e_{jkq} H_{3\Phi k} M_q = -Q[HM]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь μ_q — компонента оператора магнитного момента, M — магнитный момент иона.

Рассмотрим теперь влияние магнитного состояния кристалла на его упругие постоянные. Для этого необходимо: а) используя приведенный в гл. 5 гамильтониан (5.4.3), включающий в себя взаимодействие магнитных ионов с деформацией и вращением решетки, рассчитать поправки к уровням энергии с точностью до членов второго порядка по ϵ_{ij} и $Q_i(\omega_{ij})$, б) вычислить термодинамический потенциал (в расчете на один ион)

$$\Phi = -T \ln \sum \exp(-E_n(\epsilon, \omega)/T),$$

где $E_n(\epsilon, \omega)$ — зависящие от ϵ и ω уровни энергии магнитного иона, и в) определить поправки к величинам упругих постоянных кристалла по формуле

$$\begin{aligned} \delta\lambda_{ijkl}(T, H_{3\Phi}) &= \frac{1}{2} \partial^2 \Phi / \partial W_{ij} \partial W_{kl} = \\ &= \frac{1}{2} (\partial^2 \Phi / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl} + \partial^2 \Phi / \partial \omega_{ij} \partial \omega_{kl} + \partial^2 \Phi / \partial \epsilon_{ij} \partial \omega_{kl} + \partial^2 \Phi / \partial \omega_{ij} \partial \epsilon_{kl}), \end{aligned} \quad (3)$$

где $W_{ij} = \partial u_i / \partial x_j = \epsilon_{ij} + \omega_{ij}$. Эти поправки, в частности, определяют температурную зависимость упругих констант кубических кристаллов [20 – 22] *).

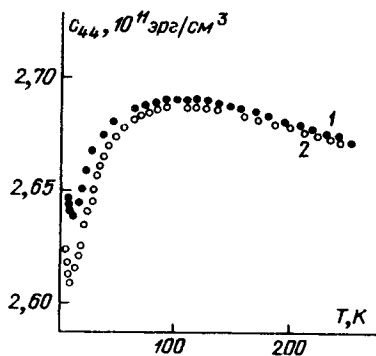
На рис. 12.6 приведена температурная зависимость эффективной константы c_{44} для двух образцов TmSb, отличающихся величиной параметра B^e магнитоупругого взаимодействия (см. гл. 5) [23].

Важным следствием выражения (3) является отсутствие симметрии эффективных упругих постоянных λ_{ijkl} относительно перестановки индексов i, j и k, l . Такое нарушение симметрии тензора упругих постоянных возникает из-за наличия билинейных по ϵ и ω членов в разложении термодинамического потенциала системы по степеням ϵ и ω . Оно обусловлено взаимодействием магнитных ионов с вращением решетки (и использованием тензора конечных деформаций $E_{\alpha\beta}$) и поэтому имеет место только для намагниченного кристалла. В немагнитном состоянии кристалла уровни энергии ионов в силу вращательной инвариантности не изменяются при вращении решетки, поэтому термодинамический потенциал системы не зависит от ω и, следовательно, тензор λ_{ijkl} симметричен относительно перестановки индексов i, j и k, l . Поскольку электрон-вращательное взаимодействие особенно существенно для редкоземельных ионов (см. гл. 5), то обусловленное им нарушение симметрии упругих констант наиболее ярко проявляется в редкоземельных соединениях.

Рассмотрим возникновение билинейных по ϵ и $\omega(Q)$ членов в разложении термодинамического потенциала системы по степеням ϵ и ω , которые определяют нарушение симметрии тензора упругих постоянных, на примере дублетного основного состояния редкоземельного иона. Ограничимся рассмотрением вклада одночастичного магнитоупругого взаимодействия.

*) В [20 – 22] не учитывался вклад квадратичных по ϵ магнитоупругих гамильтонианов.

Рис. 12.6. Температурная зависимость упругих постоянных c_{44} в образцах Tm Sb: 1 - $B^e = 40$, 2 - 49,6 К



Гамильтониан задачи имеет вид (см. (5.4.3))

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{мy}}^o(E_{\alpha\beta}, J) + \\ & + i[\mathcal{H}_{\text{кр}}, JQ] + i[\mathcal{H}_{\text{мy}}^o(\epsilon_{\alpha\beta}, J), JQ] + \\ & + O(\epsilon^2) + O(\omega^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Спроецируем гамильтониан (4) на пространство функций, порождаемое состояниями основного кramerсовского дублета по схеме, изложенной в § 12.4, и найдем, что с точностью до билинейных по ϵ и $\omega(Q)$ членов расщепление уровней дублета определяется следующим эффективным спин-гамильтонианом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{эф}} = & - \sum_{\gamma} [g_{\gamma}(H_{\text{эф}\gamma} - \sum_{\alpha} \omega_{\gamma\alpha} H_{\text{эф}\alpha}) + \sum_{\alpha\beta\delta} G_{\alpha\beta\delta\gamma} E_{\alpha\beta} H_{\text{эф}\delta} + \\ & + \sum_{\alpha\beta\delta q} R_{\alpha\beta\delta q\gamma} \epsilon_{\alpha\beta} Q_{\delta} H_{\text{эф}q}] \sigma_{\gamma}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь, как и в § 12.4 g_{γ} — компоненты g -тензора основного дублета (мы полагаем, что он имеет диагональную форму). Коэффициенты $R_{\alpha\beta\delta q\gamma}$ по порядку величины совпадают с константами $G_{\alpha\beta\delta\gamma}$, определенными в § 12.4. Симметрия тензоров G и R определяется симметрией окружения магнитных ионов.

Смещение центра тяжести дублета в билинейном по ϵ и ω приближении появляется при учете членов более высоких порядков теории возмущений, чем эффективный гамильтониан (5), и имеет вид

$$\delta E = \sum P_{\alpha\beta\delta q\gamma} \epsilon_{\alpha\beta} Q_{\delta} H_{\text{эф}q} H_{\text{эф}\gamma},$$

где константы $|P_{\alpha\beta\delta q\gamma}| \ll |R_{\alpha\beta\delta q\gamma}|$, поэтому мы его учитывать в дальнейшем не будем.

Используя гамильтониан (5), найдем по изложенной выше схеме билинейные по ϵ и ω поправки к термодинамическому потенциалу системы (в расчете на один редкоземельный ион):

$$\begin{aligned} \delta\Phi^{(2)} = & \sum_{ijkl} \omega_{ij} \epsilon_{kl} \{ g_i H_{\text{эф}j} \sum_p H_{\text{эф}p} [\chi G_{klpi} - \\ & - \Delta^{-2} (\chi - (T \text{ch}^2 \Delta/T)^{-1}) g_i H_{\text{эф}i} \sum_q g_q H_{\text{эф}q} G_{klpq}] - \\ & - \frac{1}{2} \chi \sum_{rp} H_{\text{эф}r} H_{\text{эф}p} g_p [(G_{ijrp} + G_{jlrp}) \delta_{ik} - \sum_q e_{qij} R_{klqrp}] \}, \end{aligned} \quad (6)$$

где, как и ранее (см. § 12.4), $\chi = \Delta^{-1} \text{th} \Delta/T$, $\Delta = [\sum g_i^2 H_{\text{эф}i}^2]^{1/2}$.

Нарушение симметрии тензора упругих постоянных приводит к важным эффектам, связанным с распространением звуковых волн в намагниченных кристаллах. В частности, оно вызывает расщепление c_{44} - и $c_{11} - c_{12}$ -звуковых мод в кубическом кристалле.

В качестве примера рассмотрим распространение двух длинноволновых звуковых колебаний в парамагнитном кубическом кристалле. Одна из волн

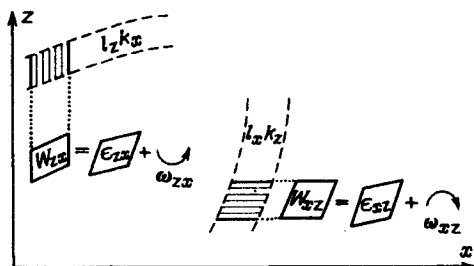


Рис. 12.7. Разложение искажений решетки, возникающих при распространении волн $l_x k_z$ и $l_z k_x$, на деформацию ϵ_{xz} и вращение ω_{xz}

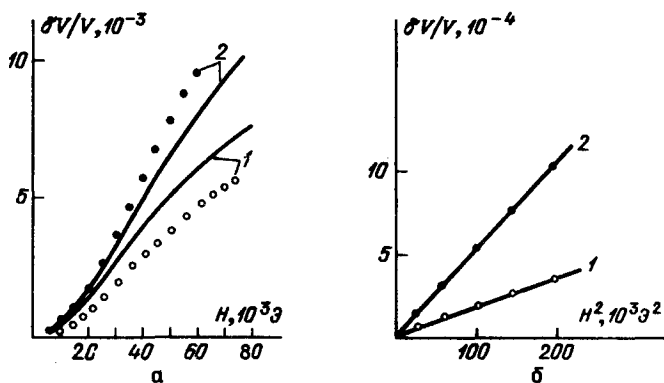


Рис. 12.8. Зависимость объемной магнитострикции в TmSb: а — от напряженности поля при $T = 2$ К, б — от H^2 для малых значений поля при $T = 1,9$ К; $H \parallel [001]$; 1 — волна $l_x k_z$, 2 — волна $l_z k_x$, сплошные линии — данные расчета

($l_x k_z$ -волна) распространяется вдоль $H \parallel [001]$ с вектором поляризации $l \parallel [100]$, а другая — $l_z k_x$ -волна распространяется вдоль направления $[100]$ с $l \parallel H^*$.

Искажение решетки, возникающее при распространении этих волн, можно описать величинами ϵ_{xz} и ω_{zx} , что схематически изображено на рис. 12.7. Видно, что в силу равенства $\omega_{zx} = -\omega_{xz}$ волны $l_x k_z$, $l_z k_x$ обладают противоположными вращательными составляющими. Скорости распространения этих волн, определяемые выражениями

$$V_1 = (\lambda_{xzxz}/\rho)^{1/2}, \quad V_2 = (\lambda_{zxzx}/\rho)^{1/2},$$

где ρ — плотность кристалла,

$$\lambda_{xzxz} = 4c_{44} + \delta c_1, \quad \lambda_{zxzx} = 4c_{44} + \delta c_2,$$

$$\delta c_1 = \partial^2 \Phi / \partial \epsilon_{xz}^2 + 2 \partial^2 \Phi / \partial \epsilon_{xz} \partial \omega_{xz} + \partial^2 \Phi / \partial \omega_{xz}^2, \quad (7)$$

$$\delta c_2 = \partial^2 \Phi / \partial \epsilon_{zx}^2 + 2 \partial^2 \Phi / \partial \epsilon_{zx} \partial \omega_{zx} + \partial^2 \Phi / \partial \omega_{zx}^2,$$

*) В магнитоупорядоченных кристаллах чисто звуковые колебания не являются собственными модами. Таковыми при $k \parallel M$ (M — намагниченность кристалла) являются, например, поперечные циркулярно поляризованные магнитоупругие волны. Вследствие этого может возникать вращение плоскости поляризации линейно поляризованных поперечных магнитоупругих волн [28].

можно представить в виде

$$V_{1,2} = V_0 + \delta V_{1,2}, \quad V_0 = 2(c_{44}/\rho)^{1/2}, \quad \delta V_{1,2} = \frac{1}{2} (\rho V_0)^{-1} \delta c_{1,2}. \quad (8)$$

Из выражений (6) – (8) следует, что при $H \parallel [001]$

$$\begin{aligned} (V_1 - V_2)/V_0 &= \frac{1}{2} (c_{44})^{-1} \partial^2 \Phi / \partial \epsilon_{xz} \partial \omega_{xz} = \\ &= \frac{1}{2} (c_{44})^{-1} H^2 \chi(H, T) g(G_{xzzx} + G_{zxzx} - G_{zzzz} + \\ &+ G_{xxzz} - R_{xzyzz} - R_{zxyzz}). \end{aligned} \quad (9)$$

При выводе (9) мы учли, что в случае кубической симметрии $g_x = g_y = g_z = g$.

Изменение с ростом поля величин V_1 и V_2 определяется параметрами кристаллического поля и магнитоупругого взаимодействия. Из (9) следует, что при малых значениях H , когда $gH \ll T$, величины $\delta V_{1,2}$ обладают квадратичной полевой зависимостью. При увеличении H , когда $gH \gg T$, их полевая зависимость становится линейной. Развита в [24] теория этого явления была апробирована на анализе распространения волн $l_x k_z$, $l_z k_x$ в соединении TmSb [23], для которого достаточно хорошо известны параметры кристаллического поля и магнитоупругого взаимодействия.

Экспериментально определенные в [23] зависимости $\Delta V_{1,2}/V_0$ в TmSb от величины внешнего поля приведены на рис. 12.8. Видно, что экспериментальные результаты находятся в согласии с данными расчета. При малых значениях полей величины $\delta V_{1,2}/V_0$ квадратично зависят от H (рис. 12.8, б), в то время как в сильных полях их зависимость от H становится линейной. Указанное явление было исследовано также в кристаллах MnF₂ [25], LVO₄ [26], PrTe [23] и в редкоземельных металлах [27]. Эффект расщепления $c_{11} - c_{12}$ -звуковых мод в TmSb изучен в [23].

Отметим, что в магнитоупорядоченных кристаллах, в которых симметрия окружения магнитных ионов совпадает с макроскопической симметрией кристалла, обменный механизм магнестрикции не дает вклада в разность величин V_1 и V_2 .

Особенности распространения звуковых волн в магнитных кубических кристаллах, у которых магнитные ионы размещены по неэквивалентным узлам, обладающим более низкой, чем кубическая, симметрией окружения, будут рассмотрены в гл. 13 на примере редкоземельных гранатов.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Редкоземельные магнетики со структурой граната в силу сложности кристаллографической и магнитной структур обладают весьма интересными физическими свойствами. К настоящему времени накоплен большой теоретический и экспериментальный материал, посвященный изучению их свойств. В большинстве случаев интерпретация наблюдаемых в редкоземельных гранатах явлений проводилась на основании феноменологических теорий. Однако в последнее время в области достаточно низких температур был обнаружен ряд свойств, при объяснении которых необходимо исходить из спектра редкоземельных ионов в кристалле и учитывать реальную кристаллографическую структуру этих магнетиков. Обсуждению подобных свойств в редкоземельных гранатах и посвящена в основном эта глава.

§ 1. Кристаллографическая структура

Редкоземельные ферриты-гранаты обладают кубической симметрией, описываемой пространственной группой O_h^{10} . Кристаллографическая структура гранатов является очень сложной. В ней ионы кислорода образуют кубическую объемноцентрированную плотную упаковку. Ионы Fe^{3+} или R^{3+} , меньшие по размерам, размещены в пустотах, возникающих при упаковке ионов кислорода. В структуре гранатов существует три типа таких пустот:

1) октаэдрические места (*a*-места), окруженные шестью ионами кислорода (рис. 13.1, *a*),

2) тетраэдрические места (*d*-места), окруженные четырьмя ионами кислорода (рис. 13.1, *б*),

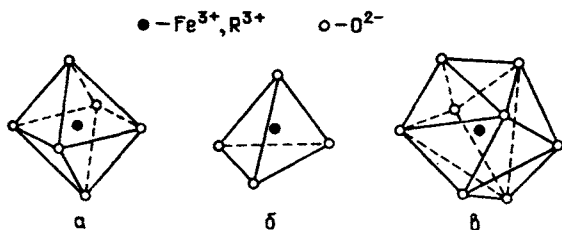


Рис. 13.1. Октаэдрические (*a*), тетраэдрические (*б*) и додекаэдрические (*в*) места в ферритах-гранатах.

Таблица 13.1

Ориентация локальных осей симметрии c -мест в гранатах

Оси	Места					
	1	2	3	4	5	6
e_x	[110]	[110]	[011]	[011]	[101]	[101]
e_y	[110]	[110]	[011]	[011]	[101]	[101]
e_z	[001]	[001]	[100]	[100]	[010]	[010]

3) додекаэдрические места (c -места), окруженные восьмью ионами кислорода (рис. 13.1, в).

Элементарная ячейка феррита-граната включает в себя восемь молекул $R_3Fe_5O_{12}$ и содержит 24 иона R^{3+} , 40 ионов Fe^{3+} и 96 ионов O^{2-} . Из 40 ионов Fe^{3+} , содержащихся в элементарной ячейке, 24 иона занимают d -места и 16 ионов занимают a -места.

Следует отметить, что локальная симметрия окружения для a - и d -мест не является строго кубической. Так, октаэдрические места обладают тригональной симметрией окружения, причем существует два типа a -мест, в которых локальные оси симметрии искаженных октаэдров повернуты на углы $\alpha = \pm 28^\circ$ относительно осей типа [111]. В структуре гранатов также имеется два неэквивалентных d -места, которые характеризуются тем, что в них локальные оси симметрии повернуты на углы $\beta = \pm 16^\circ$ относительно осей типа [100].

c -места обладают орторомбической симметрией, которая описывается точечной группой D_2 (222). Группа D_2 обладает четырьмя одномерными неприводимыми представлениями Γ_i ($i = 1 \dots 4$)*, удовлетворяющими закону умножения: $\Gamma_i \times \Gamma_j = \Gamma_j \times \Gamma_i$, $\Gamma_i \times \Gamma_i = \Gamma_1$, $\Gamma_2 \times \Gamma_3 = \Gamma_4$, $\Gamma_2 \times \Gamma_4 = \Gamma_3$, $\Gamma_3 \times \Gamma_4 = \Gamma_2$. Декартовы компоненты вектора H преобразуются по следующим неприводимым представлениям: $H_z = H_2$, $H_y = H_3$, $H_x = H_4$, $H_n \equiv H(\Gamma_n)$. В структуре гранатов существует шесть неэквивалентных c -мест, отличающихся ориентацией локальных осей симметрии относительно кристаллографических осей (см. рис. 9.17). Ориентацию локальных осей симметрии для всех шести c -мест можно получить поворотом кристаллографической системы координат на углы $\pm \frac{1}{4} \pi$ относительно осей [100], [010], [001]. Локальные оси симметрии $e_\alpha^{(r)}$ для всех шести c -мест приведены в табл. 13.1.

§ 2. Обменные взаимодействия в редкоземельных ферритах-гранатах

Обменные взаимодействия между магнитными ионами в структуре гранатов являются антиферромагнитными и осуществляются через ионы кислорода. Установлено, что наиболее сильным сверхобменным взаимо-

* Иногда в литературе неприводимые представления группы обозначают как A, B_1, B_2, B_3 .

действием является взаимодействие между ионами Fe^{3+} , находящимися в a - и d -местах (эффективное поле $H_{a-d} \approx 2 \cdot 10^6$ Э). Угол цепочки, по которой идет сверхобмен $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$, примерно равен 127° . Величина сверхобменного взаимодействия редкоземельных ионов с ионами железа на порядок меньше (эффективное поле $H_{c-d} \sim 10^5$ Э), и так как углы цепочек $R^{3+}(c) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ и $R^{3+}(c) - O^{2-} - Fe^{3+}(a)$ соответственно равны 122° и 100° , основной вклад (88%) в сверхобмен редкоземельных ионов с ионами железа дает взаимодействие этих ионов с ионами железа, находящимися в d -местах.

Внутриподрешеточные взаимодействия $Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$, $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(a)$, $R^{3+}(c) - O^{2-} - R^{3+}(c)$ малы по сравнению с междоузельными из-за неблагоприятной геометрии этих цепочек. Исследования [1] показали, что внутри a - и d -подрешеток обменное взаимодействие между ионами железа осуществляется через два иона кислорода по цепочке $Fe^{3+} - O^{2-} - O^{2-} - Fe^{3+}$.

Температура Кюри T_C в редкоземельных ферритах-гранатах в основном определяется обменным $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ взаимодействием и составляет величину порядка 550 К.

Так как ионы Fe^{3+} являются S -ионами, то антиферромагнитное обменное взаимодействие $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ является изотропным. Это взаимодействие в силу его большой величины приводит к тому, что a - и d -подрешетки ионов железа в полях вплоть до $H \sim 10^6$ Э можно рассматривать как одну результирующую $a-d$ -подрешетку ионов железа с магнитным моментом, равным разности магнитных моментов d - и a -подрешеток.

Обменное взаимодействие редкоземельных ионов с ионами железа является анизотропным (гл. 3). Его гамильтониан можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{об} = [1 + \sum G_n^m O_n^m(L_R)] S_R (J_d S_d + J_a S_a), \quad (1)$$

здесь L_R и S_R — соответственно орбитальный и спиновой операторы редкоземельного иона, $J_{a(d)}$ — обменный интеграл взаимодействия $R^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}(a(d))$ в изотропном приближении. Параметры анизотропного обмена G_n^m для некоторых редкоземельных ионов были определены в работах [2, 3, 4, 42].

В приближении молекулярного поля в гамильтониане (1) операторы $S_{a,d}$ следует заменить на $\langle S_{a,d} \rangle = M_{a,d} / 2\mu_B$, где $M_{a,d}$ — намагниченность ионов железа в a, d -местах (подрешетках). При этом $\mathcal{H}_{об}$ примет вид

$$\mathcal{H}_{об} = [1 + G_n^m O_n^m(L)] 2\mu_B SH_{об}, \quad (2)$$

где

$$H_{об} = \frac{1}{4} \mu_B^{-2} [J_d M_d(T) + J_a M_a(T)] \approx \frac{1}{4} \mu_B^{-2} J_d M_d(T). \quad (3)$$

Обменные взаимодействия между редкоземельными ионами на порядок меньше $R-Fe$ -взаимодействия, поэтому мы их в дальнейшем учитывать не будем.

§ 3. Кристаллические поля, действующие на магнитные ионы в гранатах

В структуре гранатов на редкоземельные ионы (исключая ионы Gd^{3+} , Eu^{3+}) действуют значительные кристаллические поля, которые совместно с обменным взаимодействием и взаимодействием с внешним полем приводят к расщеплению мультиплетов редкоземельных ионов.

Кристаллическое поле, соответствующее структуре гранатов, расщепляет мультиплеты редкоземельных ионов на синглеты для ионов с четным числом $4f$ -электронов и на крамерсовские дублеты для ионов с нечетным числом $4f$ -электронов.

Гамильтониан взаимодействия редкоземельного иона с кристаллическим полем имеет вид (в локальных осях)*)

$$\mathcal{H}_{кр} = \sum B_{nm} O_n^m(J).$$

Параметры кристаллического поля для некоторых редкоземельных ионов в различных соединениях, обладающих структурой гранатов, приведены в работах [5–13].

В большинстве случаев взаимодействие редкоземельных ионов с кристаллическим полем в гранатах по величине больше, нежели обменное R-Fe-взаимодействие [14]. Классическим примером, иллюстрирующим это утверждение, является ион Yb^{3+} . В кристаллическом поле основной мультиплет этого иона расщеплен таким образом, что энергетический интервал, отделяющий нижний дублет от первого возбужденного, равен 500 см^{-1} , в то время как обменное расщепление основного дублета гораздо меньше ($10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$).

Основным состоянием ионов Fe^{3+} является орбитальный синглет, поэтому воздействие кристаллического поля на них пренебрежимо мало по сравнению с влиянием изотропного обменного взаимодействия. Однако учет влияния кристаллического поля на ионы Fe^{3+} будет необходим при исследовании магнитной анизотропии иттриевого феррита-граната.

Отметим, что в силу слабого влияния кристаллического поля на ионы Fe^{3+} неэквивалентность позиций в a - и d -ионах железа при изучении магнитных свойств редкоземельных ферритов-гранатов играет существенно меньшую роль, нежели влияние неэквивалентности узлов, занимаемых редкоземельными ионами.

§ 4. Термодинамический потенциал редкоземельных ферритов-гранатов

Как было показано в гл. 6, термодинамический потенциал $f-d$ -систем, к которым относятся и редкоземельные ферриты-гранаты, можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_d \langle S_d \rangle - T \sum_f \ln Z_f(\langle S_d \rangle), \quad (1)$$

*) В том случае, когда недостаточно ограничиваться рамками одного мультиплета, как, например, при исследовании магнитных свойств $EuIG$, гамильтониан кристаллического поля следует записывать в виде

$$\mathcal{H}_{кр} = \sum B_{nm} O_n^m(L).$$

где Φ_d — термодинамический потенциал системы ионов железа, а второй член в (1) — термодинамический потенциал, обусловленный редкоземельными ионами.

В расчете на одну формульную единицу $R_3Fe_5O_{12}$ потенциал Φ_d при $T \ll T_C$ можно выразить как

$$\Phi_d = -MH + E_A^d(I), \quad (2)$$

где при 0 К $M \approx 5$ ед. μ_B , $I = M/M$, E_A^d — анизотропная часть термодинамического потенциала (энергия анизотропии железной подрешетки), обусловленная влиянием кристаллического поля на ионы Fe^{3+} .

Учитывая то, что редкоземельные ионы размещены по шести неэквивалентным позициям, запишем термодинамический потенциал, приходящийся на один редкоземельный ион, как

$$\Phi_f = -\frac{1}{6} T \sum_{r=1}^6 \ln Z_r,$$

где

$$Z_r = \text{Sp} \exp[-\mathcal{H}_r(M_d, M_a)/T],$$

$\mathcal{H}_r(M_d, M_a)$ — полный гамильтониан редкоземельного иона, находящегося в r -м узле, включающий в себя гамильтониан кристаллического поля, гамильтониан обменного R-Fe-взаимодействия и гамильтониан взаимодействия иона с внешним полем.

Тогда термодинамический потенциал ферритов-гранатов, приходящийся на одну формульную единицу, будет равен

$$\Phi = -MH + E_A^d(I) - \frac{1}{2} T \sum_r \ln \text{Sp} \exp[-\mathcal{H}_r(M_d, M_a)/T]. \quad (3)$$

§ 5. Энергетический спектр редкоземельных ионов в ферритах-гранатах в кристаллическом, обменном и внешнем магнитном полях

Для анализа магнитных свойств редкоземельных ферритов-гранатов необходимо знать спектр редкоземельных ионов в этих соединениях. Задача определения такого спектра представляется достаточно сложной. В общем случае возможно лишь ее численное решение при условии знания параметров кристаллического поля и обменного взаимодействия.

Как правило, взаимодействие редкоземельных ионов с кристаллическим полем в ферритах-гранатах больше по величине, нежели обменное R-Fe-взаимодействие, которое здесь мы будем полагать изотропным. Поэтому рассмотрим модель, согласно которой взаимодействие редкоземельных ионов с эффективным полем предполагается малым, по сравнению с расстояниями между уровнями мультиплетта редкоземельного иона, расщепленного кристаллическим полем*).

*) Такая модель будет заведомо справедлива в сильных полях $H \sim \lambda M$ при $T > T_K$, когда $H_{\text{эф}}$ достаточно мало (для ферритов-гранатов с тяжелыми редкоземельными ионами см. § 13.6).

Крамерсовские ионы. В рамках теории возмущений найдем, что поведение уровней n -го крамерсовского дублета в эффективном поле можно описать спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{эф}} = -I \left\{ \sum_{\alpha} g_{n\alpha}^{(2)} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2 + \sum_{\alpha\beta} g_{n\alpha\beta}^{(4)} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2 (H_{\text{эф}\beta}^{(r)})^2 + \dots \right\} + \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} H_{\text{эф}\alpha}^{(r)} \left\{ g_{n\alpha}^{(1)} + \sum_{\beta} g_{n\alpha\beta}^{(3)} (H_{\text{эф}\beta}^{(r)})^2 + \dots \right\}, \quad (1)$$

где I — единичная матрица, σ_{α} — матрицы Паули, $g_{n\alpha}^{(i)}$, $g_{n\alpha\beta}^{(i)}$ — коэффициенты, которые зависят от спектра и волновых функций редкоземельного иона в кристаллическом поле и характеризуют поправки к уровням энергии i -го порядка теории возмущений.

Из (1) следует, что энергетические уровни редкоземельного иона, находящегося в r -м узле, можно представить в виде (в локальных осях)*

$$E_{n\pm}^{(r)} = E_n^0 + \epsilon_n^{(r)} \pm \frac{1}{2} \Delta_n^{(r)}, \quad (2)$$

где E_n^0 — энергия дублета в кристаллическом поле,

$$\epsilon_n^{(r)} = \sum_{\alpha} g_{n\alpha}^{(2)} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2 + \sum_{\alpha} g_{n\alpha}^{(4)} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^4 + \dots \quad (3)$$

представляет собой величину смещения центра тяжести n -го дублета за счет взаимодействия иона с эффективным полем,

$$\Delta_n^{(r)} = \left\{ \sum_{\alpha} (g_{n\alpha}^{(1)} H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2 + \sum_{\alpha} g_{n\alpha}^{(3)} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^4 + \dots \right\}^{1/2} \quad (4)$$

является величиной расщепления этого дублета эффективным полем. В (3), (4) $H_{\text{эф}\alpha}^{(r)}$ — компоненты эффективного поля относительно локальных осей.

Некрамерсовский ион. Иногда в спектре некрамерсовских редкоземельных ионов в кристаллическом поле имеется состояние, представляющее собой два близлежащих синглета — квазидублет (см. гл. 2). Примерами таких ионов являются ионы Tb^{3+} , Ho^{3+} в гранатах [12, 47]. Пусть собственные функции $|A\rangle$ и $|B\rangle$ уровней, образующих квазидублет при $H_{\text{эф}} = 0$, преобразуются по представлениям Γ_A и Γ_B группы D_2 соответственно и имеют энергии $\pm \frac{1}{2} \Delta_0$. В этом случае уровни квазидублета, расщепленного эффективным полем, можно представить в виде, аналогичном (2), где

$$\Delta^{(r)} = \left\{ (\mu_g H_{\text{эф}g}^{(r)})^2 + [\Delta_0 + \sum_{\alpha} q_{\alpha} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2]^2 \right\}^{1/2}, \quad (5)$$

здесь

$$\Gamma_g = \Gamma_A \times \Gamma_B, \quad \mu_g = 2 |\langle A | \mu_B g_J J_g | B \rangle|.$$

Параметры μ_g , g_{α} , q_{α} для тербиевых и гольмиевых галлатов-гранатов и алюминатов-гранатов приведены в [47].

* Мы в (3), (4) опустим члены типа $g_{\alpha\beta} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2 (H_{\text{эф}\beta}^{(r)})^2 (1 - \delta_{\alpha\beta})$, поскольку они сводятся к членам типа $g_{\alpha} (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^4$ и к несущественным для дальнейшего членам $g_{\alpha} |H_{\text{эф}}^{(r)}|^2 (H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2$.

§ 6. Намагниченность подрешеток в редкоземельных ферритах-гранатах

Магнитная структура редкоземельных ферритов-гранатов создается локализованными магнитными моментами редкоземельных ионов и ионов железа. Магнитные свойства редкоземельных ферритов-гранатов часто анализируют, используя приближение молекулярного поля на основе трехподрешеточной теории Нееля, в которой игнорируется влияние кристаллического поля на магнитные ионы.

Согласно этой теории намагниченность редкоземельных ферритов-гранатов равна

$$M = M_C - (M_d - M_a), \quad M_i = M_i(0) B_J(x_i), \quad i = a, d, c,$$

где B_J — есть функция Бриллюэна, а

$$x_d = T^{-1} \cdot 5 \mu_B (N_{dd} M_d + N_{da} M_a + N_{dc} M_c),$$

$$x_a = T^{-1} \cdot 5 \mu_B (N_{ad} M_d + N_{aa} M_a + N_{ac} M_c),$$

$$x_c = T^{-1} g_J \mu_B J (N_{cd} M_d + N_{ca} M_a + N_{cc} M_c),$$

здесь $N_{ij} = N_{ji}$ — параметры молекулярного поля. При $T = 0$ К намагниченности подрешеток равны (в расчете на одну грамм-молекулу)

$$M_d(0) = 15 \mu_B N, \quad M_a(0) = 10 \mu_B N, \quad M_c(0) = 3 \mu_B g_J J N,$$

N — число Авогадро. Параметры молекулярного поля N_{ij} обычно подбираются так, чтобы получилось наилучшее согласие теоретической зависимости $M(T)$ с экспериментом [15, 16]*).

Такой подход оправдан лишь для $Y_3Fe_5O_{12}$, $Lu_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, в которых все магнитные ионы в основном состоянии являются орбитальными синглетами и поэтому испытывают слабое влияние кристаллического поля.

Как уже было указано выше, a - и d -подрешетки в полях $H < 10^6$ Э можно рассматривать как одну результирующую $a-d$ -подрешетку ионов железа, намагниченность которой равна разности намагниченностей d - и a -подрешеток. Отметим, что M_d и M_a имеют несколько разные температурные зависимости. Редкоземельные ионы в силу большой величины их взаимодействия с кристаллическим полем и анизотропии R-Fe-обмена в общем случае образуют шесть магнитных подрешеток, согласно числу неэквивалентных мест, занимаемых этими ионами в структуре гранатов.

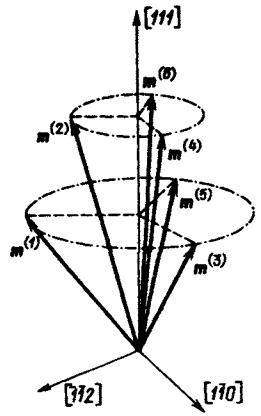
При достаточно низких температурах магнитные моменты ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} в ферритах-гранатах образуют двойную зонтичную структуру [17, 18], схематически изображенную на рис. 13.2.

*) Хотя при этом получается очень хорошее согласие теоретических зависимостей $M_i(T)$ с опытными данными, этот факт, конечно, не означает, что приближение молекулярного поля действительно обладает соответствующей высокой точностью при описании подсистем ионов железа в структуре граната. Выражения для $M_i(T)$ на самом деле являются математической аппроксимацией экспериментальных данных, именно с этой точки зрения мы и будем их в дальнейшем рассматривать.

Рис. 13.2. Зонтичная структура магнитных моментов редкоземельных ионов в ферритах-гранатах

Структура такого типа возникает в тех редкоземельных ферритах-гранатах, у которых осями легкого намагничивания являются оси типа [111]. При этом шесть подрешеток редкоземельных ионов разбиваются на два типа, характеризующиеся углом, образуемым их магнитными моментами с осью [111]. Первый тип составляют подрешетки, образованные ионами, находящимися в позициях 2, 4, 6; второй тип — в позициях 1, 3, 5 (рис. 9.17).

Магнитный момент редкоземельного иона в феррите-гранате. Приведем выражение для магнитного момента редкоземельного иона, находящегося в r -м неэквивалентном узле, используя модель, согласно которой взаимодействие иона с эффективным полем рассматривается как возмущение по отношению к спектру этого иона в кристаллическом поле. Подставим в выражение для свободной энергии редкоземельного иона



$$\Phi_r = -T \ln \sum_n \exp(-E_n^{(r)} / T)$$

величины $E_n^{(r)}$ (13.5.2) и найдем, что компоненты магнитного момента иона относительно локальных осей симметрии

$$m_\alpha^{(r)} = -\partial \Phi_r / \partial H_\alpha^{(r)}$$

примут вид

$$m_\alpha^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_n (\partial \Delta_n^{(r)} / \partial H_\alpha^{(r)}) \rho_n \operatorname{th}(\frac{1}{2} \Delta_n^{(r)} / T) + 2H_{\text{эф}\alpha}^{(r)} \sum_n g_{n\alpha}^{(2)} \rho_n, \quad (1)$$

где

$$\rho_n = [\sum_m \exp(-E_m^0 / T)]^{-1} \exp(-E_n^0 / T).$$

Первый член в (1) связан с расщеплением уровней дублета (квазидублета) в эффективном поле, а второй — ванфлековский вклад в магнитный момент — обусловлен смещением центра тяжести дублета.

Отметим, что величина магнитного момента является анизотропной функцией направления эффективного поля. При усреднении по неэквивалентным местам только ванфлековская добавка в магнитный момент иона приводит к вкладу в намагниченность кристалла, направленному вдоль $H_{\text{эф}}$ при любой его ориентации.

При $T = 0 \text{ K}$ в редкоземельных ферритах-гранатах намагниченность тяжелых редкоземельных ионов (от Gd^{3+} до Yb^{3+}) больше намагниченности d - a -подрешетки ионов железа. Однако при повышении температуры вклад намагниченности редкоземельных ионов в намагниченность кристалла уменьшается существенно быстрее, чем намагниченность железной подрешетки. Поэтому ферриты-гранаты тяжелых редкоземельных элементов имеют аномальный ход спонтанной намагниченности с точкой магнит-

ной компенсации T_K [19, 20], в которой намагниченность редкоземельных подрешеток становится равной намагниченности железной подрешетки.

Магнитное поле влияет по-разному на спектр редкоземельных ионов, а следовательно, и на магнитный момент, в зависимости от того, является ли температура выше или ниже T_K . Продемонстрируем это утверждение, ограничиваясь рассмотрением основного мультиплета иона.

В рамках одного мультиплета справедливо соотношение $S = (g_J - 1) J$. Используя это соотношение, гамильтониан обменного R-Fe-взаимодействия вместе с гамильтонианом взаимодействия редкоземельного иона с внешним полем можно представить в виде

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B g_J J H_{\text{эф}} + 2 \mu_B \sum G_n^m O_n^m(L) S H_{\text{об}}, \quad (2)$$

где

$$H_{\text{эф}} = H + 2g_J^{-1}(g_J - 1)H_{\text{об}} \approx H - \lambda M_d, \quad \lambda = \frac{1}{2}(\mu_B^2 g_J)^{-1} |J_d| (g_J - 1) \quad (3)$$

представляет собой эффективное изотропное магнитное поле, действующее на редкоземельные ионы.

При $T < T_K$ суммарная намагниченность редкоземельных подрешеток $M_R > M = M_d - M_a$ и ориентирована вдоль H , намагниченность M (а следовательно, и M_d) при этом направлена противоположно H^* . В этом случае из (3) следует, что увеличение H приводит к возрастанию эффективного магнитного поля, действующего на редкоземельный ион.

При $T > T_K$ намагниченность $M > M_R$ и направлена вдоль H , такую же ориентацию имеет и вектор M_d . Поэтому в данном случае увеличение H приводит к уменьшению эффективного поля, величина которого обращается в нуль при $H = \lambda M$. При этом (если пренебречь анизотропией обмена) намагниченности редкоземельных подрешеток также обращаются в нуль.

§ 7. Механизмы магнитной анизотропии редкоземельных ферритов-гранатов

При исследовании магнитных свойств кристаллов обычно предполагается, что полный термодинамический потенциал системы можно представить в виде аддитивной суммы двух вкладов, один из которых не зависит от ориентации намагниченности (или вектора антиферромагнетизма в случае антиферромагнетиков), а второй представляет собой энергию анизотропии.

Для кубических ферро- и ферримангнетиков энергию анизотропии принято записывать в виде разложения по направляющим косинусам вектора намагниченности

$$E_a = K_1 (l_x^2 l_y^2 + l_x^2 l_z^2 + l_y^2 l_z^2) + K_2 l_x^2 l_y^2 l_z^2 + \dots, \quad (1)$$

где K_1, K_2, \dots — константы кубической анизотропии, являющиеся функциями температуры и внешнего поля.

В магнитную анизотропию редкоземельных ферритов-гранатов дают вклады редкоземельные ионы и ионы железа. При низких температурах (100 К и ниже) магнитная анизотропия ферритов-гранатов почти целиком

*) Это рассуждение справедливо для таких значений T, H при которых не возникает неколлинеарная магнитная структура.

Таблица 13.2

Константы магнитной анизотропии редкоземельных ферритов-гранатов [25]

Гранат	T, К	$K_1, 10^3$ эрг/см ³	$K_2, 10^3$ эрг/см ³
Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂	78	-760	-7600
	295	-6,3	-
Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂	78	-970	214
	295	-6,3	-
Ho ₃ Fe ₅ O ₁₂	4,2	-12000	
	78	-800	-270
	295	-6,3	
Er ₃ Fe ₅ O ₁₂	4,2	100	
	78	40	
	295	-6,6	
Tm ₃ Fe ₅ O ₁₂	78	-20	
	295	-7	
	4,2	-7500	8800
Yb ₃ Fe ₅ O ₁₂	78	-58	75
	295	-7,2	0
Sm ₃ Fe ₅ O ₁₂	78	-1200	2200
	295	-17,5	-
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	4,2	-220	-19
	78	-30	-
	295	-6,7	-
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	4,2	-24,5	-
	78	-22,4	-
	295	-6,2	-

обусловлена редкоземельными ионами (за исключением ферритов-гранатов иттрия, лютеция, гадолиния и эрбия) и достигает столь больших величин (табл. 13.2), что ее измерения становятся весьма затруднительными, так как для достижения насыщения намагниченности требуются очень сильные поля (до 10^6 Э). Поэтому зачастую сведения о магнитной анизотропии этих соединений получают из исследования систем $R_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$, в которых большое количество редкоземельных ионов замещено немагнитными ионами иттрия [26].

Столь большая величина энергии анизотропии редкоземельных ферритов-гранатов обусловлена тем, что при изменении направления намагниченности изменяется и ориентация сильно анизотропного облака $4f$ -электронов редкоземельных ионов, и это, из-за электрического взаимодействия с окружением, приводит к значительному изменению энергии кристалла (одноионный механизм анизотропии). Этот факт тесно связан с незаполненностью орбитального момента редкоземельного иона в кристалле (§ 3.6).

В некоторых случаях существенный вклад в энергию анизотропии редкоземельных ферритов-гранатов дает анизотропия обменного R-Fe-взаимодействия [2, 3, 4, 42].

В общем случае в магнитную анизотропию ферритов-гранатов дает вклад и анизотропное обменное взаимодействие редкоземельных ионов друг с другом. При этом константы анизотропии должны являться нелинейными функциями от концентрации редкоземельных ионов. На опыте была обнаружена слабая нелинейность зависимости констант анизотропии от концентрации (не связанная с магнитострикцией), однако ее можно приписать влиянию изменения кристаллического поля, действующего на редкоземельные ионы при замещениях [27, 28].

В некоторых ферритах-гранатах существенный вклад в магнитную анизотропию вносит магнитоупругая анизотропия, обусловленная магнито-стрикцией. Так, в работе [26] для соединений $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ был определен вклад в константу анизотропии K_1 , обусловленный магнитоупругим взаимодействием

$$K_1^{M\mu} = \frac{9}{4} [(c_{11} - c_{12}) \lambda_{100}^2 - 2c_{44} \lambda_{111}^2],$$

который оказался по величине большим, нежели K_1 , и обратным по знаку. Это приводит к аномальной зависимости полной константы K_1 от температуры, а именно к изменению знака K_1 при $T \sim 150-200$ К для $x < 2,54$, и является причиной ориентационных фазовых переходов.

Вклад редкоземельных ионов в магнитную анизотропию ферритов-гранатов с ростом температуры быстро уменьшается, так что при комнатных температурах анизотропия этих соединений, за исключением европиевого и самариевого ферритов-гранатов, в основном обусловлена ионами железа.

Ионами железа целиком определяется магнитная анизотропия иттриевого феррита-граната. Ионы Fe^{3+} являются классическими объектами, которые описываются моделью слабой анизотропии (см. гл. 7). Анизотропия иттриевого феррита-граната была исследована в работах [29, 30].

В следующем параграфе рассмотрим магнитную анизотропию, обусловленную редкоземельными ионами.

§ 8. Магнитная анизотропия редкоземельных ферритов-гранатов в приближении изотропного обмена

Для того чтобы определить магнитную анизотропию редкоземельных ферритов-гранатов, связанную с редкоземельными ионами, необходимо найти энергетический спектр этих ионов в кристалле в зависимости от ориентации H и $H_{об}$, затем по формуле

$$\Phi = - \frac{1}{6} T \sum_r \ln \sum_n \exp(-E_n^{(r)}/T) \quad (1)$$

вычислить термодинамический потенциал, приходящийся на один редкоземельный ион, и выделить из него энергию анизотропии в качестве аддитивного члена*).

Для решения этой задачи, естественно, требуется знание параметров кристаллического поля и анизотропного обмена. Следует подчеркнуть, что количественный анализ магнитной анизотропии предъявляет значительно более высокие требования к точности величин параметров кристалли-

*) В тех случаях, когда это возможно (см. ниже).

ческого поля и анизотропного обмена, чем, например, расчет намагниченности (этот факт хорошо иллюстрирует теория магнитной анизотропии $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [3, 4]).

В настоящее время достаточно хорошо известны параметры кристаллического поля ряда редкоземельных ионов в галлатах-гранатах и алюминатах-гранатах, определенные из оптических измерений [5–13]. Однако возможность использования этих параметров для описания кристаллического поля, действующего на редкоземельные ионы в ферритах-гранатах, остается проблематичной. Значительно менее известны параметры анизотропного R–Fe обменного взаимодействия.

Поэтому рассмотрим сначала поведение магнитной анизотропии в приближении изотропного обменного взаимодействия. Роль анизотропии обмена будет рассмотрена ниже. При этом будем предполагать, что взаимодействие редкоземельных ионов с эффективным полем мало по сравнению с расстояниями между уровнями мультиплета редкоземельного иона, расщепленного кристаллическим полем.

В этом случае уровни энергии редкоземельного иона определяются выражениями (13.5.2)–(13.5.4), а термодинамический потенциал, приходящийся на один ион, примет вид

$$\Phi = -\frac{1}{6} T \sum_r \sum_n \exp[-(E_n^0 - \epsilon_n^{(r)})/T] \text{ch}(\frac{1}{2} \Delta_n^{(r)}/T). \quad (2)$$

В общем случае энергию анизотропии не удастся выделить как аддитивную часть полного термодинамического потенциала (2). Это можно сделать при $T \gg \Delta_n^{(r)}$. Разложим выражение (2) в ряд по $\Delta_n^{(r)}/T$, $\epsilon_n^{(r)}/T \ll 1$, проведем суммирование по неэквивалентным позициям и найдем, что энергия анизотропии

$$E_A = K_1 (T, H_{\text{эф}}) (l_x^2 l_y^2 + l_x^2 l_z^2 + l_y^2 l_z^2) + K_2 (T, H_{\text{эф}}) l_x^2 l_y^2 l_z^2 + \dots, \quad (3)$$

здесь $l = H_{\text{эф}}/H_{\text{эф}}$.

Константа K_1 в (3) запишется как

$$K_1 = |H_{\text{эф}}|^4 f(T). \quad (4)$$

В (4) функция $f(T)$, описывающая температурную зависимость первой константы кубической анизотропии, определяется выражением

$$f(T) = -\frac{1}{6} f_1(T, g^{(4)}) - \frac{1}{6} T^{-1} [f_2(T, g^{(2)}, g^{(2)}) - f_3(T, g^{(2)}, g^{(2)}) - \\ - \frac{1}{6} f_1(T, g^{(3)})] + (4!)^{-1} T^{-2} [f_2(T, (g^{(1)})^2, g^{(2)}) - f_3(T, (g^{(1)})^2, g^{(2)})] - \\ - \frac{1}{2} (4!)^{-2} T^{-3} [3f_2(T, (g^{(1)})^2, (g^{(1)})^2) - f_3(T, (g^{(1)})^2, (g^{(1)})^2)],$$

где

$$f_1(T, g) = \langle g_x + g_y - 4g_z \rangle,$$

$$f_2(T, g, p) = \langle g_z - g_y \rangle \langle p_z - p_y \rangle + \langle g_z - g_x \rangle \langle p_z - p_x \rangle - \\ - \frac{3}{2} \langle g_x - g_y \rangle \langle p_x - p_y \rangle,$$

$$f_3(T, g, p) = \langle (g_z - g_y)(p_z - p_y) \rangle + \langle (g_z - g_x)(p_z - p_x) \rangle - \\ - \frac{3}{2} \langle (g_x - g_y)(p_x - p_y) \rangle,$$

$$\langle p \rangle = \left[\sum_m \exp(-E_m^0/T) \right]^{-1} \sum_n p_n \exp(-E_n^0/T).$$

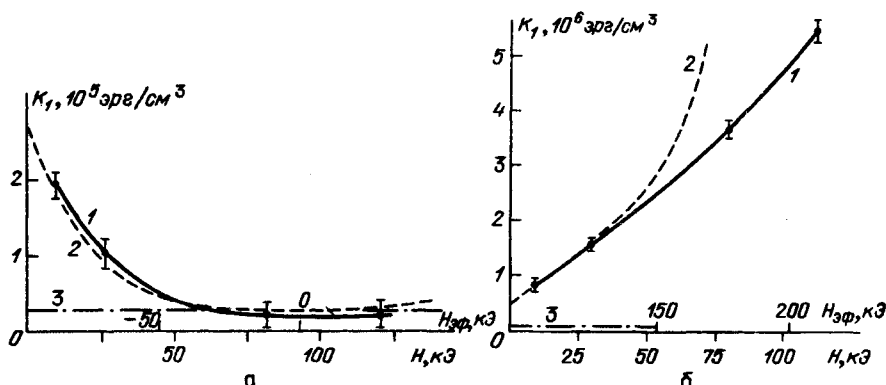


Рис. 13.3. Зависимость константы кубической анизотропии $\text{HoY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (б) от напряженности магнитного поля при 78 К: 1 – экспериментальные данные, 2 – теоретическая зависимость $K_1(H)$, 3 – анизотропия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Из (4) видно, что в данной модели константа анизотропии пропорциональна четвертой степени эффективного поля и поэтому при изменении внешнего поля ведет себя различным образом при температурах выше и ниже температуры магнитной компенсации. Так, при $T_K < T$ с ростом поля $K_1(H)$ уменьшается по закону $(\lambda M - H)^4$, обращаясь в нуль при $H = \lambda M$. Отметим, что при этом же значении поля обращается в нуль и намагниченность редкоземельной подрешетки. При $T_K > T$ константа $K_1(H)$ возрастает по закону $(H + \lambda M)^4$.

На рис. 13.3 изображены теоретические и экспериментальные зависимости $K_1(H)$ соединений $\text{HoY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($T_K = 34$ К) и $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($T_K = 136$ К) при 78 К [35]. Видно, что при относительно малых значениях $H_{\text{эф}}$ наблюдается удовлетворительное согласие эксперимента и теории, а при больших значениях $H_{\text{эф}}$ энергия анизотропии возрастает медленнее, чем следует из теории. Это обусловлено тем, что при больших значениях $H_{\text{эф}}$ энергия взаимодействия редкоземельных ионов с эффективным полем становится сравнимой с расстояниями между уровнями иона в кристаллическом поле, что приводит к насыщению намагниченности редкоземельной подрешетки и к замедлению роста магнитной анизотропии при больших $H_{\text{эф}}$.

Для кристаллов с сильноанизотропными ионами при низких T разложение энергии анизотропии в ряд по гармоническим инвариантам является неэффективным, так как для достижения необходимой точности нужно использовать большое число членов ряда. Поэтому в данной ситуации свойства кристаллов, связанные с его анизотропией (например, ориентационные фазовые переходы, ФМР и т.д.), следует изучать, исходя из термодинамического потенциала (2), в котором оставлен только член с $n = 0$,

$$\Phi = K_1 (l_x^2 l_y^2 + l_x^2 l_z^2 + l_y^2 l_z^2) - \frac{1}{6} T \sum_r \ln \text{ch}(\Delta_0^{(r)} / 2 T^{-1}), \quad (5)$$

где

$$K_1 = \frac{1}{6} f_1(0, g^{(4)}) |H_{\text{эф}}|^4, \quad \Delta_0^{(r)} = \left\{ \sum_{\alpha} (g_{0\alpha}^{(1)} H_{\text{эф}\alpha}^{(r)})^2 \right\}^{1/2}. \quad (6)$$

Отметим, что так как $|K_1| \ll \Delta_0^{(r)}$, то при $T = 0$ К первым членом в (5) можно пренебречь.

§ 9. Влияние анизотропного обмена на магнитную анизотропию редкоземельных ферритов-гранатов

В рассмотренной выше модели мы ограничились приближением изотропного обменного R-Fe-взаимодействия. Однако анизотропия обменного R-Fe-взаимодействия может вносить существенный вклад в магнитную анизотропию редкоземельных ферритов-гранатов.

Наиболее удобным объектом изучения магнитной анизотропии, связанной с анизотропией R-Fe обменного взаимодействия, является иттербиевый феррит-гранат. У иона Yb^{3+} основным состоянием в кристаллическом поле является крамерсовский дублет, отделенный от вышележащих уровней на очень большое расстояние (550 см^{-1}).

Поэтому при исследовании магнитной анизотропии этого соединения, обусловленной ионами Yb^{3+} , достаточно ограничиться рассмотрением только основного дублета и пренебречь влиянием на него вышележащих уровней*). В этом случае расщепление уровней основного дублета этого иона можно представить в виде (в локальных осях)

$$\Delta^{(r)} = 2\mu_B \left\{ \sum_{\alpha} (g_{\alpha} H_{\alpha}^{(r)} + G_{\alpha} H_{\text{об}\alpha})^2 \right\}^{1/2},$$

где G_{α} — компоненты G -тензора для обменного поля. Для изотропного обмена $G_{\alpha}/g_{\alpha} = \text{const}$. Данные, полученные Викаршеймом [31] из оптических измерений, показывают, что для иона Yb^{3+} в $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ **)

$$2\mu_B G_z H_{\text{об}} = 11,6 \text{ см}^{-1}, \quad 2\mu_B G_y H_{\text{об}} = 29,9 \text{ см}^{-1}, \quad 2\mu_B G_x H_{\text{об}} = 25,7 \text{ см}^{-1}. \quad (1)$$

В то же время основной дублет иона Yb^{3+} в иттрий-галлиевом гранате обладает следующими значениями g_{α} [32]:

$$2g_z = 2,85, \quad 2g_y = 3,78, \quad 2g_x = 3,60. \quad (2)$$

Из (1), (2) видно, что G -тензор является значительно более анизотропным, чем тензор g . Однако следует отметить, что полной уверенности в том, что значения g_{α} , найденные для иона Yb^{3+} в иттрий-галлиевом гранате, можно использовать и для иона Yb^{3+} в $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, нет.

При $\Delta^{(r)}/T < 1$ легко найти, что вклад редкоземельных ионов в константу K_1 кристалла в случае коллинеарных фаз равен (в расчете на один ион)

$$K_1 = (1/36) \mu_B^4 T^{-3} \left\{ \frac{1}{2} [(g_x H \mp G_x H_{\text{об}})^2 - (g_y H \mp G_y H_{\text{об}})^2]^2 - \right. \\ \left. - [(g_x H \mp G_x H_{\text{об}})^2 - (g_z H \mp G_z H_{\text{об}})^2]^2 - \right. \\ \left. - [(g_y H \mp G_y H_{\text{об}})^2 - (g_z H \mp G_z H_{\text{об}})^2]^2 \right\}, \quad (3)$$

*) Температурная зависимость магнитной анизотропии была исследована в работе [44].

**) Приведенные значения $\mu_B G_{\alpha} H_{\text{об}}$ соответствуют системе координат, в которой локальная e_z -ось направлена вдоль оси типа [100]. В работах [31, 32] использовалась иная система, в которой локальная e_z -ось направлена вдоль оси типа [110].

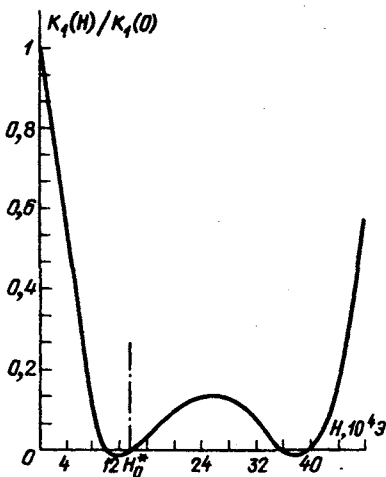


Рис. 13.4. Теоретическая зависимость константы кубической анизотропии K_1 $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от напряженности поля

где, как и ранее, верхний знак относится к температурам выше температуры магнитной компенсации, а нижний — к $T < T_k^*$.

Намагниченность редкоземельной подрешетки при этом равна (в расчете на один ион)

$$M_R = \frac{1}{3} \mu_B^2 T^{-1} (H \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \mp \sum_{\alpha} H_{\text{об}} \sum_{\alpha} g_{\alpha} G_{\alpha}). \quad (4)$$

Из (4) видно, что если $T > T_k$, $M_R = 0$ при $H = H_0 = H_{\text{об}} (\sum g_{\alpha}^2)^{-1} \sum g_{\alpha} G_{\alpha}$.

Однако в общем случае константа K_1 при этом значении поля в нуль не обращается.

Таким образом, анизотропия обмена приводит к тому, что полностью размагниченная редкоземельная подрешетка тем не менее дает вклад в магнитную анизотропию кристалла. Это связано с тем, что при обращении в нуль полной намагниченности редкоземельной подсистемы намагниченности отдельных редкоземельных подрешеток отличны от нуля.

Исследуем зависимость константы K_1 от поля. Для величин $\mu_B G_{\alpha} H_{\text{об}}(1)$ и $g_{\alpha}(2)$ полевая зависимость K_1 при $T > T_k$ приведена на рис. 13.4. Видно, что в сильных полях зависимость константы анизотропии от поля при учете анизотропии обмена существенно отличается от поведения $K_1(H)$ в случае изотропного обмена ($K_1 = f(T) (H - \lambda M)^4$). Это отличие в основном проявляется в отсутствии симметрии кривой $K_1(H)$ относительно оси, проходящей через точку H_0 , в которой суммарная намагниченность редкоземельных подрешеток обращается в нуль.

Таким образом, детальное исследование полевой зависимости констант анизотропии редкоземельных ферритов-гранатов в сильных полях при $T > T_k$ может дать важную информацию о природе магнитной анизотропии этих соединений.

Полевая зависимость магнитной анизотропии некоторых редкоземельных ферритов-гранатов была исследована в работах [26, 35–37].

§ 10. Магнитная структура, магнитная анизотропия и магнитострикция европиевого феррита-граната

Европиевый феррит-гранат по своим физическим свойствам заметно выделяется среди других редкоземельных ферритов-гранатов. Он обладает относительно небольшой и при низких температурах слабо зависящей от T намагниченностью; его магнитная анизотропия и магнитострикция слабо

*) В YbIG $T_k \approx 0$ К, а коллинеарная фаза реализуется при $T > 17$ К [33, 34].

уменьшаются при возрастании T и содержат значительный вклад, обусловленный редкоземельными ионами, при достаточно высоких T [4, 38, 43], что не характерно для большинства других редкоземельных ферритов-гранатов. Причина этих различий заключается в особенности электронной структуры иона Eu^{3+} .

Свободный ион европия имеет следующую структуру уровней [39]: основным его состоянием является синглет с нулевым полным моментом ($J = 0$). Относительно близко (по сравнению с другими редкоземельными ионами) к основному синглету на расстоянии 350 см^{-1} лежит триплет с $J = 1$. Следующий возбужденный мультиплет с $J = 2$ располагается на расстоянии порядка 10^3 см^{-1} от основного. Вышерасположенные уровни с $J = 3, 4, 5, 6$ учитывать не будем.

Ион европия в отличие от других трехвалентных редкоземельных ионов имеет немагнитное основное состояние. Поэтому особенности магнитных свойств европиевого феррита-граната определяются не основным состоянием иона Eu^{3+} , а примешиванием к нему возбужденных уровней.

Гамильтониан иона Eu^{3+}

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_Z,$$

где \mathcal{H}_{LS} — гамильтониан спин-орбитального взаимодействия, $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ — гамильтониан кристаллического поля, который равен [3] *)

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = (2/45) \sum_m V_2^m O_2^m(L) - (2/495) \sum_m V_4^m O_4^m(L), \quad (1)$$

здесь V_n^m — параметры кристаллического поля, \mathcal{H}_Z — сумма гамильтониана обменного взаимодействия Eu-Fe и гамильтониана взаимодействия иона Eu^{3+} с внешним полем

$$\mathcal{H}_Z = [1 + \sum G_n^m O_n^m(L)] 2\mu_B S H_{\text{об}} + \mu_B (2S + L) H. \quad (2)$$

В настоящее время достаточно хорошо известны параметры кристаллического поля иона Eu^{3+} в гранатах. Их значения, определенные из оптических измерений, равны [40]

$$V_2^0 = -V_2^2 = +100 \text{ см}^{-1}, \quad V_4^0 = 35 \text{ см}^{-1},$$

$$V_4^2 = -700 \text{ см}^{-1}, \quad V_4^4 = -525 \text{ см}^{-1}.$$

Значительно менее точно определены параметры обменного взаимодействия G_n^m . В работах [3, 12, 41] для определения этих параметров были использованы экспериментальные данные по анизотропии сверхтонкого поля на ядрах Eu^{3+} в феррите-гранате. Однако анизотропия сверхтонкого поля дает только три условия связи величин $H_{\text{об}}$, G_n^m , в то время как при работе с тремя мультиплетами $J = 0, 1, 2$ необходимо знать шесть параметров обменного взаимодействия, что приводит к некоторому произволу в выборе их величин.

В работах [3, 4, 12] было выяснено, что константы магнитной анизотропии очень чувствительны к небольшим изменениям величин параметров G_n^m . Требование согласования величин G_n^m с наблюдаемыми на опыте

*) Так как мы пренебрегаем вкладом мультиплетов с $J \geq 3$, то операторные эквиваленты шестого порядка $O_6^m(L)$ в $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ могут быть опущены.

Таблица 13.3

Параметры обменного взаимодействия между ионами Eu^{3+} и Fe^{3+} ($G_2^0 = G_4^0 - 10^{-2}$ ($2,02 + 5G_4^0$), $G_2^2 = -3,45 \cdot 10^{-2} + 10^{-1}(2G_4^0 - 1,5G_4^2)$, $\mu_B H_{об} = (15,24 + 30G_4^0 - 50G_4^2) \text{ см}^{-1}$)

$G_4^0, 10^{-3}$	$G_4^2, 10^{-3}$	$G_4^4, 10^{-3}$	Литература
0	0	0	
2	-10	8	[3]
2	-10	10	
-1	-1,3	-1,3	
0	-9	1	[42]
1	-15,8	2,6	
0	-10	0	[4]

зависимостями K_1 и K_2 от температуры позволило в значительной степени уменьшить произвол в выборе их значений [4, 42].

В табл. 13.3 приведены значения параметров обмена, удовлетворяющие данным по анизотропии сверхтонкого поля, энергии магнитной анизотропии EuG при 0 К [3] и зависимостям $K_1(T)$, $K_2(T)$ [4, 42].

Намагниченность и магнитная структура EuG . Температурная зависимость намагниченности иона Eu^{3+} в европиевом феррите-гранате была рассчитана в работе Вольфа и Ван-Флека [39]:

$$\begin{aligned}
 m(T) = & 8\mu_B^2 \{(-H + 2H_{об}) \times \\
 & \times [1 + (1/8)(W_2 - W_1)^{-1} (23W_1 - 8W_2) \exp(-W_1/T)] + \\
 & + (3/16)(W_1/T)(-3H + 2H_{об}) \times \\
 & \times \exp(-W_1/T) \} \{W_1 [1 + 3 \exp(-W_1/T)]\}^{-1}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

где $W_{1,2}$ — соответственно уровни энергии мультиплетов с $J = 1, 2$. Экспериментально исследованная в [20] зависимость намагниченности европиевой подрешетки EuG хорошо описывается выражением (3).

При расчете $m(T)$ в [39] не учитывалось влияние кристаллического поля D_2 -симметрии и анизотропии обменного Eu-Fe -взаимодействия на электронную структуру ионов Eu^{3+} в EuG . Учет влияния этих факторов становится необходимым при изучении магнитной структуры EuG .

Магнитная структура EuG при $T = 0$ К. Определим магнитный момент иона Eu^{3+} , находящегося в r -м неэквивалентном узле. Для этого нужно найти поправки к основному уровню иона Eu^{3+} , обусловленные гамильтонианом

$$V = \mathcal{K}_{кр} + \mathcal{K}_Z.$$

Основной вклад в намагниченность иона Eu^{3+} при низких температурах обусловлен примешиванием мультиплета с $J = 1$ к основному состоянию. При определении поправок к энергии основного состояния с $J = 0$ будем использовать малый параметр

$$\kappa = \|V\|/W_1,$$

где W_1 — расстояние от основного состояния до мультиплета с $J = 1$ ($W_1 \approx 350 \text{ см}^{-1}$). В качестве базисных функций выберем собственные функции гамильтониана кристаллического поля

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |0, 0\rangle, \quad |2\rangle = |1, 0\rangle, \quad |3\rangle = (1/\sqrt{2})(|1, 1\rangle + |1, -1\rangle), \quad |4\rangle = \\ &= (1/\sqrt{2})(|1, 1\rangle - |1, -1\rangle). \end{aligned}$$

В этом представлении матрица кристаллического поля для мультиплета с $J = 1$ принимает диагональный вид с следующими собственными значениями:

$$\begin{aligned} E_1 &= 0, \quad E_2 = W_1 + 2/5 V_2^0, \quad E_3 = W_1 - 1/5(V_2^0 + V_2^2), \\ E_4 &= W_1 - 1/5(V_2^0 - V_2^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Матричные элементы оператора \mathcal{H}_Z (2) записываются как (в локальной системе)

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_Z)_{12} &= -4\mu_B(H_{\text{эф}z}^{(1)} + 9G_2^0 H_{06z}), \\ (\mathcal{H}_Z)_{13} &= i4\mu_B[H_{\text{эф}y}^{(1)} - 9/2(G_2^0 + G_2^2)H_{06y}], \\ (\mathcal{H}_Z)_{14} &= 4\mu_B[H_{\text{эф}x}^{(1)} + 9/2(G_2^2 - G_2^0)H_{06x}], \\ (\mathcal{H}_Z)_{32} &= \mu_B[H_{\text{эф}x}^{(2)} - 9(G_2^2 - G_2^0)H_{06x}], \\ (\mathcal{H}_Z)_{43} &= \mu_B(H_{\text{эф}z}^{(2)} - 18G_2^0 H_{06z}), \\ (\mathcal{H}_Z)_{42} &= -i\mu_B[H_{\text{эф}y}^{(2)} + 9(G_2^0 + G_2^2)H_{06y}]. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $H_{\text{эф}\alpha}^{(1,2)}$, H_α — компоненты векторов $H_{\text{эф}}^{(1,2)}$, H относительно локальных осей данного места, $H_{\text{эф}}^{(1)} = H_{06} - 1/2 H$, $H_{\text{эф}}^{(2)} = H_{06} - 3/2 H$.

Используя теорию возмущений, найдем, что энергия основного состояния иона Eu^{3+}

$$E = -W_1^{-1} \sum_{n=2}^4 |V_{1n}|^2 + W_1^{-2} \sum_{nm} V_{1n} V_{nm} V_{m1} + \dots$$

примет вид

$$E = -W_1^{-1} \sum_n |(\mathcal{H}_Z)_{1n}|^2 + W^{-2} \sum_n |(\mathcal{H}_Z)_{1n}|^2 E_n + \dots, \quad (6)$$

где $(\mathcal{H}_Z)_{1n}$ и E_n определены выражениями (4), (5).

Зная энергию основного состояния, можно обычным путем определить проекции магнитного момента иона Eu^{3+} на локальные оси симметрии

$$\begin{aligned} m_x^{(r)} &= -\partial E^{(r)} / \partial H_x^{(r)} = -W_1^{-1} (4\mu_B)^2 \{H_{\text{эф}x}^{(1)} [1 + 1/5 W_1^{-1} (V_2^0 - V_2^2)] + \\ &+ 9/2 H_{06x} (G_2^2 - G_2^0)\}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} m_y^{(r)} &= -\partial E^{(r)} / \partial H_y^{(r)} = \\ &= -W_1^{-1} (4\mu_B)^2 \{H_{\text{эф}y}^{(1)} [1 + 1/5 W_1^{-1} (V_2^0 + V_2^2)] - 9/2 H_{06y} (G_2^0 + G_2^2)\}, \end{aligned}$$

$$m_z^{(r)} = -\partial E^{(r)} / \partial H_z^{(r)} = -W_1^{-1} (4\mu_B)^2 \{H_{\text{эф}z}^{(1)} (1 - 2/5 W_1^{-1} V_2^0) + 9H_{06z} G_2^0\}.$$

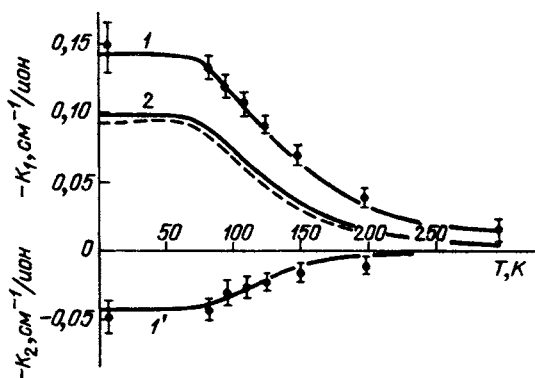


Рис. 13.5. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии EuIG; точки — эксперимент; 1, 1' — численный расчет с использованием G_n^m (последняя строка табл. 13.3), 2 — численный расчет с использованием G_n^m (первая строка табл. 13.3), 3 — расчет из теории возмущений с G_n^m (первая строка табл. 13.3)

Осями легко намагничивания EuIG являются направления типа [111]. При $H \parallel [111]$ магнитные моменты иона Eu^{3+} в местах 1, 3, 5 образуют с осью [111] угол θ_1 , а магнитные моменты ионов в местах 2, 4, 6 — угол θ_2 , где *)

$$\text{tg} \theta_{1,2} = \frac{(2H_{06} - H)(3V_2^0 + V_2^2) \pm 45H_{06}W_1(G_2^2 \mp 3G_2^0)}{(2H_{06} - H)(15W_1 \mp 2V_2^2) \pm 90H_{06}W_1G_2^2}. \quad (8)$$

Для $V_2^0 = -V_2^2 = 100 \text{ см}^{-1}$, $G_2^0 = -0,0197$, $G_2^2 = 0,0365$, $W_1 = 350 \text{ см}^{-1}$ при $H = 0$ получим $\theta_1 \approx 9,5^\circ$, $\theta_2 \approx 13,5^\circ$.

Магнитная анизотропия EuIG. Расчет магнитной анизотропии EuIG при 0 К был проведен в работе [3]. В работах [4, 42] были проведены теоретические и экспериментальные исследования температурной зависимости констант анизотропии этого соединения.

Как уже отмечалось, в EuIG мультиплет с $J = 2$ находится на сравнительно большом расстоянии от основного. В силу этого приближенно можно считать, что основной вклад в магнитную анизотропию (по крайней мере при не очень высоких температурах) обусловлен влиянием мультиплета с $J = 1$. Тогда вклад в анизотропию (как и в углы отклонения $m^{(r)}$ от оси [111], см. (7), (8)) дадут только два параметра кристаллического поля V_2^0 и V_2^2 и три параметра обменного взаимодействия G_2^0 , G_2^2 , H_{06} .

Вычисленные по данным, приведенным в табл. 13.3 (первая строка), значения $(\mathcal{K}_Z)_{ij}$, где $i, j = 2, 3, 4$ (см. (5)), оказываются меньшими, нежели величины расщеплений мультиплета с $J = 1$ в кристаллическом поле, которые определялись из экспериментальных данных. Обменное взаимодействие поэтому можно рассматривать как возмущение спектра иона Eu^{3+} в кристаллическом поле. В [4] были найдены поправки к уровням энергии иона Eu^{3+} в кристаллическом поле, вычислена приходящаяся на один ион Eu^{3+} свободная энергия (13.8.1) и выделена энергия анизотропии как аддитивная часть.

Вычисленные в [4] значения $K_1(T)$ приведены на рис. 13.5. Видно, что модель дает правильный порядок величины K_1 и качественно верно описывает наблюдаемую экспериментально зависимость $K_1(T)$.

*) Углы $\theta_{1,2}$ отсчитываются от оси [111] в направлении к осям типа [110].

В интервале $0 - 300$ К температурную зависимость K_1 можно аппроксимировать сравнительно простой формулой [4]

$$K_1(T)/K_1(0) = [H_{об}(T)/H_{об}(0)]^4 \{1 + u(1 - T^*/T) \exp(-W_1/T)\} \quad (9)$$

где u , T^* — константы. Опытным данным соответствуют следующие значения u и T^* : $u = 3,62$, $T^* = 579$ К.

Полученные данные позволяют объяснить сравнительно малую полевою зависимость намагниченности и магнитной анизотропии EuIG. Как следует из (5), магнитное поле входит в матричные элементы $(K_Z)_{ij}$, а следовательно, и в энергию анизотропии в виде двух выражений:

$$H_{эф}^{(1)} = H_{об} - \frac{1}{2} H, \quad H_{эф}^{(2)} = H_{об} - \frac{3}{2} H, \quad (10)$$

причем основной вклад в зависимость $K_1(H)$ дает $H_{эф}^{(1)}$.

В других редкоземельных ферритах-гранатах, в которых достаточно ограничиться рассмотрением основного мультиплета, на редкоземельный ион действует поле

$$H_{об} - \frac{1}{2} (g_J - 1)^{-1} g_J H.$$

Для ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} в ферритах-гранатах, для которых наблюдалась сильная полевая зависимость K_1 , отношение $(g_J - 1)^{-1} g_J$ равно соответственно 3 и 5. Таким образом, внешнее поле входит в выражение для анизотропии EuIG с коэффициентом в 3–5 раз меньшим, чем в других редкоземельных ферритах-гранатах.

Численный расчет константы анизотропии K_1 и K_2 , проведенный в [4, 42] для более детального изучения температурной зависимости магнитной анизотропии при учете мультиплетов с $J = 0, 1, 2$, показал их очень большую чувствительность к небольшим изменениям параметров V_n^m , G_n^m , $H_{об}$.

Опытным данным для $K_1(T)$ и $K_2(T)$ при V_n^m , определенных в [40], как показал расчет, достаточно хорошо удовлетворяют значения параметров G_n^m , приведенные в табл. 13.3. Эти параметры также удовлетворяют опытному данным по анизотропии сверхтонкого поля на ядрах Eu^{3+} .

§ 11. Магнитострикция редкоземельных гранатов

Редкоземельные ферриты-гранаты представляют собой удобный объект исследования магнитоупругих свойств редкоземельных соединений. Они обладают большой величиной магнитострикции (табл. 13.4)), которая обусловлена редкоземельными ионами; их магнитные свойства и магнитные структуры достаточно хорошо изучены. Редкоземельные ферриты-гранаты являются кубическими магнетиками, что казалось бы позволяет надеяться описать их магнитострикцию небольшим количеством констант, но при этом имеют сложную пространственную структуру, в которой редкоземельные ионы размещены по неэквивалентным узлам с более низкой, чем кубическая, симметрией окружения. Обзор экспериментальных исследований магнитострикции редкоземельных гранатов и библиография по этому вопросу можно найти в [21].

Рассмотрим два механизма магнитострикции — обменный и одночастичный.

Гранат	$\lambda_{100}, 10^{-6}$		$\lambda_{111}, 10^{-6}$	
	4,2 К	78 К	4,2 К	78 К
$Y_3Fe_5O_{12}$	-1,4	-1,0	-5,25	-3,6
$Sm_3Fe_5O_{12}$		+150		-183
$Eu_3Fe_5O_{12}$		+86		+9,7
$Gd_3Fe_5O_{12}$	+5,1	+4,0	+8,3	-5,1
$Ho_3Fe_5O_{12}$	-665	-82,2	-632	-56,3
$Tb_3Fe_5O_{12}$	+1270	+67	+2460	+560
$Dy_3Fe_5O_{12}$	-1400	-254	-550	-145
$Er_3Fe_5O_{12}$		+10,7		-19,4
$Tm_3Fe_5O_{12}$		+25		-31,2

Гамильтониан. Полный гамильтониан редкоземельного иона, находящегося в r -м неэквивалентном узле,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{кр} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{му}^o + \mathcal{H}_{му}^{об}, \quad (1)$$

где $\mathcal{H}_{кр}$ – гамильтониан кристаллического поля; \mathcal{H}_Z – гамильтониан взаимодействия редкоземельного иона с эффективным полем

$$\mathcal{H}_Z = -\sum \mu_i H_{эф i}, \quad (2)$$

$\mu_i = -\mu_B g J_i$ – компонента оператора магнитного момента иона, $\mathcal{H}_{му}^o$ – одночастичный магнитоупругий гамильтониан (5.2.10), $\mathcal{H}_{му}^{об}$ – обменный магнитоупругий гамильтониан (5.3.1), который можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{му}^{об} = -\sum_{\alpha q} d_q \epsilon^{1q} M_\alpha \mu_\alpha, \quad (3)$$

где d_q – коэффициенты, описывающие изменение параметра молекулярного поля при деформации. В $\mathcal{H}_{му}^o$ и $\mathcal{H}_{му}^{об}$ компоненты тензора деформации записаны относительно локальных осей симметрии r -го узла. Они связаны с компонентами тензора деформации относительно кристаллографической системы координат соотношением

$$\epsilon_{(r)} = T^r \epsilon (T^r)^{-1}, \quad (4)$$

где T^r – матрица перехода от локальной системы координат в кристаллографическую

$$T_{\alpha\beta}^r = e_\alpha e_\beta^r, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (5)$$

$e_x = [100]$, $e_y = [010]$, $e_z = [001]$, e_β^r определены в табл. 13.1.

Обменный механизм магнитострикции в ферритах-гранатах. Магнитоупругая энергия, обусловленная обменным механизмом, как следует из (3), равна (в расчете на одну молекулу $R_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$)

$$E_{му}^{об} = \frac{1}{6} x \sum_{r=1}^6 \text{Sp}(\mathcal{H}_{му}^{об} \rho) = -\frac{1}{6} x \sum_r d_q \epsilon_{(r)}^{1q} m_r M, \quad (6)$$

где m_r — магнитный момент редкоземельного иона в r -м неэквивалентном узле.

Добавим к (6) упругую энергию для кубических кристаллов, проминимизируем полученное выражение по $\epsilon_{\alpha\beta}$ и найдем, что их равновесные значения равны

$$\begin{aligned} \epsilon_{zz} &= x d^{(1)} M(m_1 + m_2 - \frac{1}{3} \sum_r m_r), \quad \epsilon_{xy} = x d^{(2)} M(m_1 - m_2), \\ \epsilon_{xx} &= x d^{(1)} M(m_3 + m_4 - \frac{1}{3} \sum_r m_r), \quad \epsilon_{yz} = x d^{(2)} M(m_3 - m_4), \\ \epsilon_{yy} &= x d^{(1)} M(m_5 + m_6 - \frac{1}{3} \sum_r m_r), \quad \epsilon_{xz} = x d^{(2)} M(m_5 - m_6), \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$d^{(1)} = (1/12)(c_{12} - c_{11})^{-1} (2d_3 - d_2 - d_1), \quad d^{(2)} = (1/12) c_{44}^{-1} (d_1 - d_2). \quad (8)$$

Из (7) следует тесная связь магнитострикции с пространственной магнитной структурой. Действительно, магнитострикция определяется не результирующей намагниченностью редкоземельных подрешеток, а именно распределением магнитных моментов ионов по неэквивалентным позициям. Причем она отлична от нуля только тогда, когда магнитные моменты ионов в различных узлах не одинаковы (в частности, при зонтичных структурах).

Действительно, если $m_1 = m_2 = m_3 = \dots = m_6$, то равновесные значения $\epsilon_{\alpha\beta}$ (7) обращаются в нуль, и мы приходим к результатам классической теории.

Однако большинство редкоземельных ферритов-гранатов при низких T в силу большой локальной анизотропии редкоземельных ионов обладают некомпланарными зонтичными структурами [17, 18], поэтому этот механизм анизотропной магнитострикции игнорировать нельзя. Более того, как будет показано ниже, в некоторых случаях он является преобладающим.

Таким образом, в отличие от общепринятых положений, зависимость обменных интегралов от деформации при изотропном обмене дает вклад в константы анизотропной магнитострикции даже для кубических кристаллов, если они обладают сложной пространственной структурой, в которой имеются низкосимметричные позиции, и сильной анизотропией. Этот вклад определяется реальной пространственной магнитной структурой кристалла.

Одночастичный механизм магнитострикции. В главе 12 были приведены выражения (12.4.15), (12.4.19), (12.4.20) для магнитоупругой энергии, обусловленной редкоземельными ионами, расположенными в узлах с орторомбической симметрией окружения ($D_2, mm2, mmm$). Именно такой симметрией окружения обладают c -места, занимаемые редкоземельными ионами в гранатах. Поэтому вклад одночастичного механизма магнитострикции в магнитоупругую энергию редкоземельных гранатов определяется усреднением выражений (12.4.15) и (12.4.19), (12.4.20) по неэквивалентным позициям. Для редкоземельных гранатов с редкоземельными ионами, обладающими дублетным основным состоянием; этот вклад (в расчете на одну молекулу $R_x Y_3 - x Fe_5 O_{12}$)

$$E_{\text{мг}} = - \frac{1}{6} x \sum_{r, \mu, j, k} g_k^{-1} G_{\mu j}^k \epsilon_{\mu j}^{(\mu \times k)} H_{\Phi}^{(r)}(\mu \times k) m_k^{(r)}. \quad (9)$$

Для кристаллов с некрамерсовскими редкоземельными ионами, обладающими квазидублетным основным состоянием (примером такого иона является ион Tb^{3+} в $Tb_3Ga_5O_{12}$),

$$E_{m_y} = -(1/6)x \sum \{ B_j^\mu \epsilon_{(r)}^{\mu j} m_g^{(r)} H_{\text{эф}}(g \times \mu) + \chi_r \kappa_j^\mu \epsilon_{(r)}^{g j} H_{\text{эф}}^{(r)} H_{\text{эф}}^{(r)}(g \times \mu) + N_j^\mu \chi_r \epsilon_{(r)}^{1j} (H_{\text{эф}}^{(r)})^2 \} + E_{m_y}^{(2)}, \quad (10)$$

$$E_{m_y}^{(2)} = (1/12)x \Delta_0 \sum \{ \chi_r (H_{\text{эф}}) - \chi_r(0) \} B_{j1}^{\mu n} \epsilon_{(r)}^{1j} [\langle A | K_1^{n1} | A \rangle - \langle B | K_1^{n1} | B \rangle]. \quad (11)$$

Симметричный анализ магнитоупругой энергии. С точки зрения теории симметрии выражения для магнитоупругих энергий (9)–(11), (6) представляют собой комбинации инвариантов пространственной группы кристалла граната O_h^{10} , составленных из компонент тензора деформации, магнитного поля и магнитных моментов шести редкоземельных подрешеток. Рассмотрим структуру выражения (9). Компоненты векторов магнитных моментов подрешеток $m^{(r)}$, $r = 1, \dots, 6$, образуют 18-мерное приводимое представление группы O_h^{10} , которое мы обозначим через m . Его можно разложить на магнитные моды, каждой из которых соответствует определенное неприводимое представление τ_i . Они приведены, например, в [22]*.

Для нас наибольший интерес представляют следующие моды:

$$\tau_z: (0, 0, m_z^{(r)}), (0, 0, H_{\text{эф}z}^{(r)}), (0, 0, \epsilon_{xy}^{(r)}),$$

$$\tau_x: (m_x^{(r)}, 0, 0), (H_{\text{эф}x}, 0, 0), (\epsilon_{yz}^{(r)}, 0, 0),$$

$$\tau_y: (0, m_y^{(r)}, 0), (0, H_{\text{эф}y}, 0), (0, \epsilon_{xz}^{(r)}, 0),$$

$$\tau_1^q: \epsilon_{(r)}^{1q},$$

где $r = 1, \dots, 6$. Здесь эти моды записаны в локальной системе координат, в которой они выглядят наиболее просто. Мы не приводим весьма громоздкие выражения для мод в кристаллографической системе координат. В абстрактном шестимерном пространстве, каждая из точек которого является вектором, представления τ_x, τ_y, τ_z задаются матрицами размерности 3×6 . Единичное представление τ_1 является одномерным, оно задается матрицей 1×6 .

Из (9) следует, что одночастичная магнитоупругая энергия определяется произведением трех мод: $\tau(\epsilon)$, $\tau(m)$ и $\tau(H_{\text{эф}})$. Для того чтобы такое представление было инвариантом группы, нужно, чтобы оно преобразовывалось по единичному представлению τ_1 . Для нахождения всех инвариантов, являющихся произведениями компонент $\epsilon_{\alpha\beta}$, $H_{\text{эф}\alpha}$ и m_α , нужно найти все тройные произведения представлений τ_x, τ_z, τ_y и τ_1 , которые содержат единичное τ_1 . Таковыми являются $\tau_1 \times (\tau_z \times \tau_z)$, $\tau_1 \times (\tau_x \times \tau_x)$, $\tau_1 \times (\tau_y \times \tau_y)$ и произведения типа $\tau_x \times \tau_y \times \tau_z$, отличающиеся перестановками индексов x, y, z , причем в этих произведениях, мы считаем, первый множитель относится к деформации $\tau(\epsilon)$, второй к $\tau(m)$, третий к $\tau(H_{\text{эф}})$. Сопо-

*В [22] рассмотрены 12 позиций для редкоземельных ионов. В том случае, когда мы пренебрегаем обменным взаимодействием между этими ионами, достаточно использовать сокращенное 6-позиционное описание редкоземельной подсистемы.

ставление показывает, что эти инварианты (их 15) совпадают с содержащимися в (9). Таким образом, общее выражение для одночастичной магнитоупругой энергии (9) можно представить в виде

$$E_{\text{мy}}^{\sigma} = \sum_k G_k I_k(\epsilon, m, H_{\text{эф}}),$$

где I_k — инварианты, записанные в абстрактной форме,

$$I = \tau(\epsilon) \oplus \tau(m) \times \tau(H_{\text{эф}}).$$

Здесь индексы представлений, их кратность и номер инварианта для краткости опущены. В прямом произведении $\tau(m) \times \tau(H_{\text{эф}})$ выделяется представление, совпадающее с $\tau(\epsilon)$. Символом \oplus мы обозначаем скалярное произведение во введенном выше пространстве, т.е. скалярное произведение трехмерных векторов (или одномерных в случае τ_1) и суммирование по r . Магнитоупругие коэффициенты G_k определяются комбинациями $G_{\mu_j}^k$ из (9).

Обменная магнитоупругая энергия

$$E_{\text{мy}}^{\sigma\delta} = I_{\text{об}} = \sum \tau_1^q(\epsilon) \oplus [\tau_z(M) \times \tau_z(m) + \tau_x(M) \times \tau_x(m) + \tau_y(M) \times \tau_y(m)] d_q.$$

Магнитоупругая энергия в данном случае определяется не точечной, а пространственной группой симметрии, и содержит большее число эффективных магнитоупругих параметров, чем в классических теориях, которые оперируют с точечной симметрией кристалла.

Высокотемпературная магнитострикция. Классическое описание магнитоупругих свойств возможно при высоких температурах (или малых значениях $H_{\text{эф}}$), когда $T^{-1} g_{\alpha} \mu_B H_{\text{эф}} \ll 1$. В этом случае для анализа магнитострикции достаточно точечной симметрии кристалла. Выражение для относительного удлинения кристалла при этом принимает стандартный вид (12.1.5), где константы анизотропной одночастичной магнитострикции λ_{111} и λ_{100} являются квадратичными функциями $H_{\text{эф}}$ и обратно пропорциональны температуре*)

$$\lambda_{100}^q, \lambda_{111}^q \sim T^{-1} (\mu_B H_{\text{эф}})^2.$$

Коэффициенты пропорциональности из-за громоздкости выписывать не будем.

Константы же обменной магнитострикции в данном случае являются линейными функциями эффективного поля и в коллинеарных фазах записываются как (в расчете на одну молекулу $R_x Y_{3-x} \text{Fe}_5 \text{O}_{12}$)

$$\begin{aligned} \lambda_{100}^{\sigma\delta} &= \pm \frac{2}{3} c_1 T^{-1} \mu_B^2 M(H \mp \lambda M), \\ \lambda_{111}^{\sigma\delta} &= \pm c_2 T^{-1} \mu_B^2 M(H \mp \lambda M). \end{aligned} \quad (12)$$

*) Для кримерсовских редкоземельных ионов с квазидублетным основным состоянием при $\Gamma_g = \Gamma_2$ константа λ_{100} содержит вклад, пропорциональный $T^{-3} (\mu_B H_{\text{эф}} \Delta_0)^2$, обусловленный магнитоупругой энергией (11).

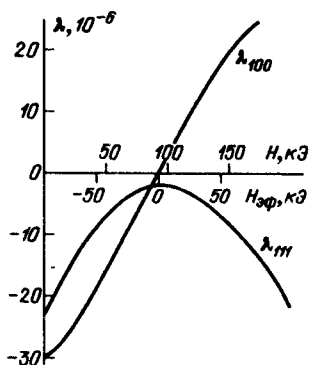


Рис. 13.6. Зависимость констант магнитострикции λ_{111} и λ_{100} $\text{Ho}_{1,05}\text{Y}_{1,95}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от напряженности поля при 78 К

Для крамерсовских ионов

$$c_1 = (1/12) \times (c_{12} - c_{11})^{-1} (2d_3 - d_1 - d_2) \times \\ \times (2g_z^2 - g_x^2 - g_y^2), \quad (13)$$

$$c_2 = (1/12) \times c_{44}^{-1} (d_1 - d_2) (g_x^2 - g_y^2).$$

В (12) верхние знаки относятся к $T > T_K$, а нижние — к $T < T_K$.

Обратимся теперь к некоторым конкретным примерам. Рассмотрим поведение магнитострикции гольмий-иттриевых ферритов

гранатов [23]. Ионы Ho^{3+} являются некрамерсовскими ионами, в структуре гранатов обладают квазидублетным основным состоянием, для которого $\Gamma_g = \Gamma_A \times \Gamma_B = \Gamma_2$ [47]. Поэтому направление магнитного момента может совпадать только с локальной e_z -осью. Так как локальные e_z -оси для мест 1,2; 3,4; 5,6 попарно совпадают (табл. 13.1), то $m_1 = m_2$, $m_3 = m_4$, $m_5 = m_6$. Отсюда следует, что вклад обменного механизма в λ_{111} исчезает (см. (7)).

Таким образом, константа λ_{111} в данном случае определяется только одночастичным механизмом и поэтому должна квадратично зависеть от $H_{\text{эф}}$. В константу λ_{100} дают вклад оба рассмотренных механизма магнитострикции. Поэтому она должна содержать линейный по $H_{\text{эф}}$ член.

На рис. 13.6 приведена полевая зависимость констант магнитострикции $\text{Ho}_{1,05}\text{Y}_{1,95}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($T_K = 36$ К), измеренная в работе [23] при $T = 78$ К. Видно, что константы λ_{100} и λ_{111} этого соединения существенно по-разному зависят от поля: λ_{111} квадратично меняется с полем, в то время как λ_{100} — почти линейная функция $H_{\text{эф}}$. Это находится в согласии с выводами теории и указывает на то, что λ_{100} при $H < 200$ кЭ определяется в основном обменным механизмом, а λ_{111} — одночастичным. Подчеркнем, что если бы не существовало пространственной (зонтичной) магнитной структуры, то константа λ_{100} также была бы квадратичной функцией $H_{\text{эф}}$.

Итак, в общем случае одночастичный и обменный механизмы дают сравнимые вклады в магнитострикцию редкоземельных ферритов-гранатов.

Низкотемпературная магнитострикция. Полевая и угловая зависимости магнитострикции DyAlG и TbGaG . Для того чтобы проанализировать одночастичный механизм магнитострикции в чистом виде, обратимся к парамагнитным гранатам, т.е. к таким соединениям, у которых ионы железа замещены немагнитными ионами Ga или Al.

Рассмотрим магнитострикцию вдоль направления [111]. Она в случае крамерсовского иона имеет вид

$$(\delta l/l)_{111} = \epsilon_{xy} + \epsilon_{xz} + \epsilon_{yz} = 1/6 \times c_{44}^{-1} \left\{ \sum_i g_i (G_{12}^i - G_{11}^i) \sum_{r=1}^6 (-1)^r \chi_r (H_i^{(r)})^2 + (G_3^4 g_4 + G_3^2 g_2) \sum_{r=1,3,5} \chi_r H_2^{(r)} H_4^{(r)} + (G_4^3 g_3 + G_3^2 g_2) \sum_{r=2,4,6} \chi_r H_2^{(r)} H_3^{(r)} \right\}. \quad (14)$$

В общем случае выражение (14) является достаточно сложным. Оно определяется пятью эффективными константами.

Рассмотрим теперь магнитострикцию кристаллов с изинговскими редкоземельными ионами. Они интересны тем, что обладают специфической пространственной магнитной структурой, с которой тесно связана магнитострикция. Для таких соединений выражение (14) существенно упрощается.

Хорошими изинговскими ионами являются ионы Dy^{3+} и Tb^{3+} в галлатах-гранатах и алюминатах-гранатах [12, 70]. Так, для иона Dy^{3+} в $DyAlG$ $g_2 = g_z = 18,2$, $g_3 = g_y = 0,4$, $g_4 = g_x = 0,75$ [70]. Видно, что величины g_3 , g_4 столь малы, что даже при гелиевых температурах в сильных полях справедливы соотношения $\frac{1}{2} T^{-1} \mu_B g_{3,4} H \ll 1$. При этом выражение $(\delta l/l)_{111}$ можно представить в виде [24]

$$(\delta l/l)_{111} \approx A_1 I_1(H) + A_2 I_2(H), \quad (15)$$

где

$$I_1(H) = \sum \frac{1}{2} H_\alpha m_\beta (1 - \delta_{\alpha\beta}), \quad (16)$$

$$I_2(H) = H_x H_y H_z^{-1} m_z + H_x H_z H_y^{-1} m_y + H_y H_z H_x^{-1} m_x, \quad (17)$$

$$m_\alpha = \text{th}(\frac{1}{2} T^{-1} g_2 \mu_B H_\alpha), \quad (18)$$

$$A_1 = G_3^2 + G_4^2, \quad A_2 = 2g_2^{-1} (g_3(G_{12}^3 - G_{11}^3) - g_4(G_{12}^4 - G_{11}^4)). \quad (19)$$

Величина m_α имеет смысл приведенной компоненты суммарной намагниченности редкоземельных ионов в чисто изинговском приближении.

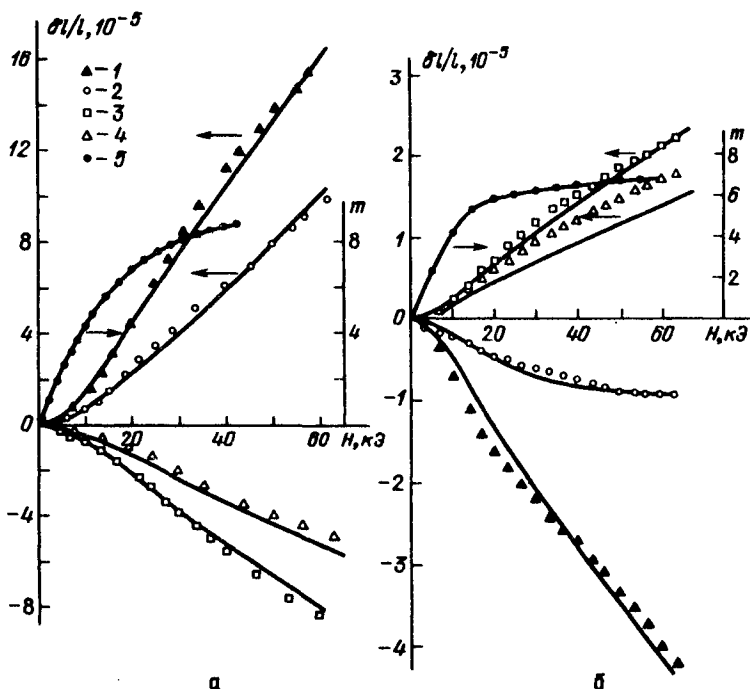


Рис. 13.7. Зависимость магнитострикции TbGaG (а), DyAlG (б) от напряженности поля при 4,2 К: 1 - $H \parallel [111]$, 2 - $H \parallel [110]$, 3 - $H \perp [111]$, 4 - $H \parallel [11\bar{1}]$, 5 - намагниченность направлена вдоль $[111]$ (в ед. $\mu_B/\text{ион}$); сплошные линии - теория

Аналогичными формулами описывается величина $(\delta l/l)_{111}$ и для некрамерсовских ионов, для которых $\Gamma_g = \Gamma_A \times \Gamma_B = \Gamma_2$. Тогда $g_2 = \mu_g/\mu_B$, $m_\alpha = \text{th} [\frac{1}{2} T^{-1} (\Delta_0^2 + \mu_g^2 H_\alpha^2)^{1/2}]$, а компоненты H_α , стоящие в знаменателях выражения (17), следует заменить на $[(\Delta_0/\mu_g)^2 + H_\alpha^2]^{1/2}$.

Следует отметить, что хотя в общем случае $|A_1| > |A_2|$, тем не менее второе слагаемое может давать заметный вклад в $(\delta l/l)_{111}$ при низких температурах в сильных полях, когда H направлено вдоль осей типа $[110]$. При такой ориентации вектора H инвариант $I_2(H)$ является квадратичной функцией поля и равен

$$I_2(H) = \frac{1}{4} T^{-1} g_2 \mu_B H^2.$$

В работе [24] было проведено исследование магнитоотрицательности DyAlG и TbGaG при $T = 4,2$ К в зависимости от величины и направления внешнего поля. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими приведено на рис. 13.7, 13.8.

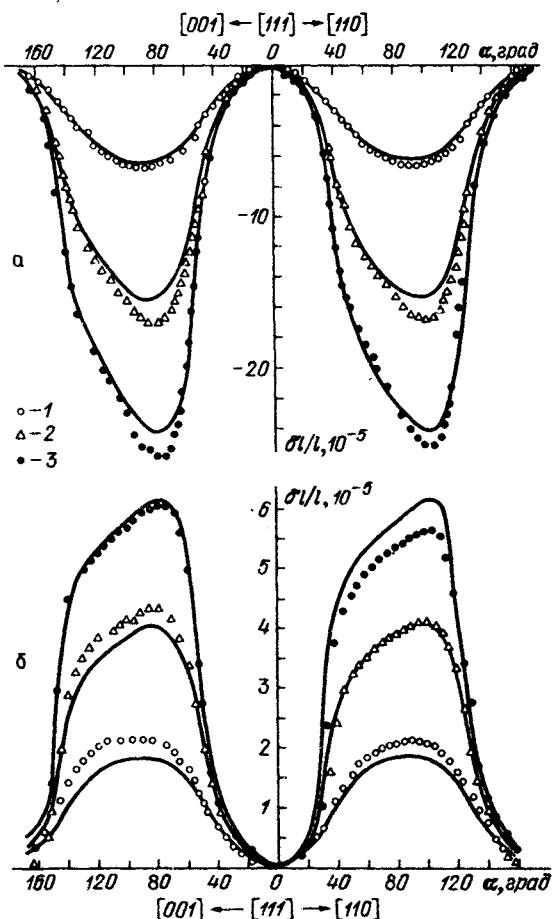


Рис. 13.8. Угловая зависимость магнитоотрицательности TbGaG (а) DyAlG (б) при 4,2 К; угол α отсчитывается от оси $[111]$ в плоскости (110) : 1 - $H = 20$, 2 - 40, 3 - 60 кЭ, сплошные линии - теория

Видно, что магнитострикция этих соединений обладает необычно сильной полевой зависимостью и продолжает расти линейно для большинства направлений, в то время как намагниченность полностью насыщается.

Зависимость магнитострикции $(\delta l/l)_{111}$ от направления поля обладает необычной асимметричной формой (рис. 13.8). Такая необычная форма угловой зависимости $(\delta l/l)$ обусловлена особенностями магнитной структуры этих соединений и не может быть объяснена в рамках классической теории.

Магнитострикция вдоль направления $[001]$ $(\delta l/l)_{001}$ в случае крамеровских изинговских ионов имеет вид

$$(\delta l/l)_{001} \approx (2G_{13}^2 - G_{12}^2 - G_{11}^2)(H_z m_z - \frac{1}{3} \sum_{\alpha} H_{\alpha} m_{\alpha}),$$

где m_{α} определяется выражением (18).

Отметим, что в сильных полях ($\frac{1}{2} T^{-1} g_2 \mu_B H > 1$) величина $(\delta l/l)_{001}$, в отличие от классической теории, является анизотропной функцией от направления поля даже при его ориентации в плоскости (001).

Подчеркнем, что причина характерного поведения зависимости магнитострикции редкоземельных гранатов от величины поля и его направления объясняется наличием низкосимметричных неэквивалентных мест и сильной локальной магнитной анизотропией каждого места, что является типичным для редкоземельных соединений.

§ 12. Эффекты электрон-вращательного взаимодействия

В главе 12 было рассмотрено влияние магнитного состояния кристалла на его упругие постоянные и, в частности, показано, что взаимодействие магнитных ионов с вращением решетки (и использование тензора конечных деформаций при записи магнитоупругих взаимодействий) приводит в кубических кристаллах к расщеплению c_{44} - и $c_{11} - c_{12}$ -звуковых мод.

В редкоземельных ферритах-гранатах, в отличие от кубических кристаллов, у которых симметрия окружения магнитных ионов совпадает с симметрией куба, обменный механизм магнитострикции из-за наличия неэквивалентных узлов, занимаемых редкоземельными ионами, также будет давать вклад в расщепление звуковых мод. Проиллюстрируем это утверждение на примере распространения волн $l_x k_z$ и $l_z k_x$ (см. § 12.5) в редкоземельных ферритах-гранатах с редкоземельными ионами, обладающими дублетным основным состоянием в кристаллическом поле.

Расчет, аналогичный проделанному в § 12.5 при выводе эффективного гамильтониана (12.5.5), дает, что при учете обменного механизма магнитострикции зависимость уровней редкоземельного иона в структуре граната от ϵ и $\omega(Q)$ с точностью до билинейных по ϵ и ω членов описывается эффективным гамильтонианом (в локальных осях)

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{эф}} = & -\sum_j \{ g_j (H_{\text{эф}j} - \sum_k \omega_{jk} H_{\text{эф}k}) + \sum_{i,q} G_{iq}^j E^{iq} H_{\text{эф}}(i \times j) + \\ & + \sum_{jkq} b_{ijk}^q \epsilon^{(i \times j \times k)q} Q_k H_{\text{эф}i} + \sum_q g_j M_j d_q E^{1q} + \sum_{iq} d_{ij}^q \epsilon^{1q} Q_i \times_j M_i \} \sigma_j. \end{aligned} \quad (1)$$

В (1) два последних слагаемых представляют собой вклад обменного механизма магнитострикции в эффективный гамильтониан. Используя (1), можно рассчитать $E_n(\epsilon, \omega)$ – уровни энергии редкоземельного иона в зависимости от ϵ и $\omega(Q)$, затем найти усредненный по редкоземельным ионам термодинамический потенциал системы

$$\Phi = -\frac{1}{6} T \sum_r \sum_n \ln \exp(-E_n^{(r)}(\epsilon, \omega)/T),$$

вычислить перенормировку упругих констант λ_{xzxx} , λ_{zxzx} и определить разность скоростей волн $V_1 = V(l_x k_z)$ и $V_2 = V(l_z k_x)$.

Расчет по изложенной выше схеме для изинговских редкоземельных ионов, у которых отлична от нуля только g_z -компонента g -тензора (в локальных осях) основного дублета, приводит к следующему выражению для разности скоростей волн $l_x k_z$ и $l_z k_x$ при $H_{3\phi} \parallel [001]$:

$$(V_1 - V_2)/V_0 = -\frac{1}{2} c_{44}^{-1} (H_{3\phi}^2 \chi_1 g_z B + DM m_1), \quad (2)$$

где $B = \frac{1}{6} (2G_{23}^2 - G_{21}^2 + b_{223} - G_{22}^2 - b_{224})$, $D = \frac{1}{6} (2d_3 - d_2 - d_1)$, $m_1 = g_z^2 \chi_1 H_{3\phi}$, $V_0 = 2(c_{44}/\rho)^{1/2}$.

Аналогичным выражением описывается величина $(V_1 - V_2)/V_0$ для редкоземельных ферритов-гранатов с редкоземельными ионами, обладающими квазидублетным основным состоянием, в частности, в гольмий-иттриевых ферритах-гранатах. Последнее слагаемое в (2) представляет собой вклад обменного механизма магнитострикции в разность скоростей волн $l_x k_z$ и $l_z k_x$. При малых значениях эффективного поля, когда $g_z H_{3\phi}/T < 1$,

$$(V_1 - V_2)/V_0 = -\frac{1}{2} (c_{44} T)^{-1} g_z \{B(H \mp \lambda M) \pm g_z DM\} (H \mp \lambda M). \quad (3)$$

В (3) верхние знаки относятся к $T > T_k$, а нижние к $T < T_k$.

Из (3) следует, что для $T > T_k$ при малых значениях $H_{3\phi}$ основной вклад в величину $(V_1 - V_2)/V_0$ дает обменный механизм магнитострикции. При этом $(V_1 - V_2)/V_0$ линейно зависит от эффективного поля и меняет знак при $H = \lambda M$. Подчеркнем, что этот факт, так же как и вклад обменного механизма в константы анизотропной магнитострикции редкоземельных ферритов-гранатов, обусловлен именно тем, что в этих соединениях редкоземельные ионы размещены по низкосимметричным узлам, обладающим сильной локальной анизотропией. Если бы мы не учитывали обычно игнорируемый в кубических кристаллах механизм магнитострикции, связанный с зависимостью обменных интегралов от деформации (при изотропном обмене), то величина $(V_1 - V_2)/V_0$ имела бы квадратичную зависимость от $H_{3\phi}$.

§ 13. Спонтанные ориентационные переходы в редкоземельных ферритах-гранатах

В некоторых редкоземельных ферритах-гранатах при изменении температуры происходят спонтанные ориентационные фазовые переходы (переходы в нулевом поле). Феноменологическая теория спонтанной спиновой переориентации исходит из работы [45], в которой было впервые показано, что равновесное направление вектора намагниченности в ку-

бическом кристалле при отсутствии внешнего поля зависит от знаков и величин констант магнитной анизотропии. Поэтому, если при изменении температуры изменяются знаки и величины констант анизотропии, это может привести к повороту или скачку вектора намагниченности от одного направления к другому, т.е. к ориентационному переходу.

Подробное исследование спонтанных ориентационных переходов в кубических кристаллах с использованием их термодинамического потенциала

$$\Phi = K_1 (l_x^2 l_y^2 + l_x^2 l_z^2 + l_y^2 l_z^2) + K_2 l_x^2 l_y^2 l_z^2, \quad (1)$$

где l — вектор, определяющий намагниченность кристалла, приведено в работе [46] (см. также монографию [48]). В этой работе в зависимости от соотношения констант K_1 и K_2 были определены равновесные ориентации вектора намагниченности, области существования метастабильных состояний и исследованы ориентационные фазовые переходы от одного равновесного направления вектора намагниченности к другому.

Теория, основанная на анализе термодинамического потенциала (1), была применена к объяснению спонтанных ориентационных переходов, обусловленных изменением знака константы $K_1(T)$, в соединениях $Tb_x Y_{3-x} Fe_1 O_{12}$ и $Er Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ [46, 49, 50].

Однако феноменологическая теория становится неэффективной для описания ориентационных переходов в кристаллах с сильноанизотропными редкоземельными ионами при низких температурах. Это связано с некорректностью разложения термодинамического потенциала такого кристалла в ряд по гармоническим инвариантам (см. § 8).

Примером подобных соединений является самариевый феррит-гранат.

Спонтанные ориентационные переходы и магнитная структура самариевого феррита-граната. Феррит-гранат самария обладает двумя спонтанными ориентационными переходами, которые происходят при $T_1 = 65,7$ К и $T_2 = 18$ К [51]. При этом для $T > T_1$ равновесная намагниченность кристалла $Sm_3 Fe_5 O_{12}$ ориентирована вдоль осей типа [111]. В интервале $T_2 < T < T_1$ намагниченность направлена вдоль осей типа [110]. При $T < T_2$ происходит отклонение вектора намагниченности кристалла от оси [110] в плоскости (001). Ориентационный переход $[111] \rightleftharpoons [110]$ является фазовым переходом первого рода, а переход $[110] \rightleftharpoons [uv0]$ — фазовым переходом 2-го рода.

Анализ спонтанных ориентационных переходов в $Sm_3 Fe_5 O_{12}$ будем проводить, исходя из термодинамического потенциала (13.8.5). В работе [51] было сделано предположение, что основной дублет иона Sm^{3+} обладает сильной анизотропией g -фактора, а именно, у него $g_x \gg g_z, g_y$. В этом случае (13.8.5) примет вид

$$\Phi = K (l_x^2 l_y^2 + l_x^2 l_z^2 + l_y^2 l_z^2) - \frac{1}{6} T \sum_r \ln \text{ch}(\mu_x \lambda M_x^{(r)} / T), \quad (2)$$

где μ_x — величина составляющей магнитного момента иона Sm^{3+} при 0 К,

обусловленной расщеплением основного дублета этого иона в обменном поле*).

Определим, вначале, исходя из (2), равновесную ориентацию вектора намагниченности железной подрешетки I при $T = 0$ К. Учтем, что $|K_1| \ll \ll \mu_x \lambda M$ (см. § 8), и запишем термодинамический потенциал (2) при $T = 0$ К (энергия основного состояния):

$$E = -\frac{1}{6} \mu_x \lambda M \sum_r |le_x^{(r)}|. \quad (3)$$

Введем вектор

$$I_r = e_x^{(r)} \text{sign}(le_x^{(r)}), \quad (4)$$

определяющий направление "изинговской" составляющей магнитного момента иона Sm^{3+} в r -м узле, обусловленной расщеплением основного дублета, и представим (3) в виде

$$E = -\lambda M(I), \quad (5)$$

где

$$I = \frac{1}{6} \mu_x \sum_r I_r \quad (6)$$

— вклад в намагниченность суммарной подрешетки ионов Sm^{3+} (в расчете на один ион), образованный изинговскими составляющими магнитных моментов ионов Sm^{3+} , находящихся в различных неэквивалентных позициях.

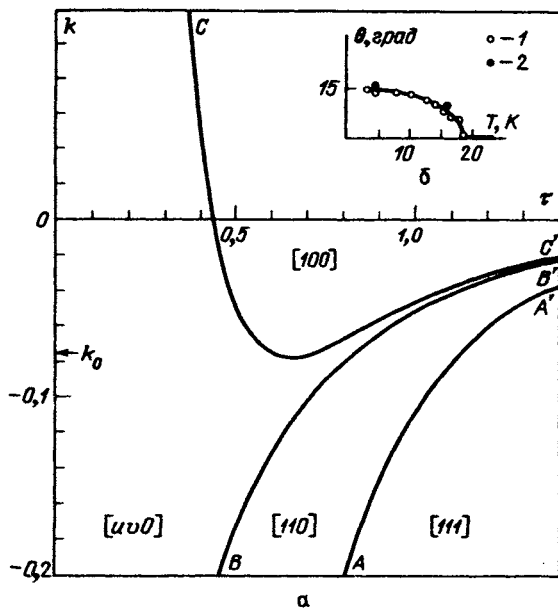
Из (5) следует, что в равновесии $I \parallel I$. Из чисто геометрических соображений видно, что вектор I (см. (6), (4)) может быть ориентирован только вдоль осей типа [210] или [111]. Однако состояние $I \parallel [111]$ при 0 К является неустойчивым (магнитный аналог эффекта Яна—Теллера, см. гл. 11), так как в этом случае у ионов Sm^{3+} , находящихся в позициях 2,4,6, основной дублет вырожден ($le_x^{(i)} = 0$, $i = 2,4,6$). Поэтому в рассмотренной модели результирующий момент ионов Sm^{3+} , а следовательно, и всего кристалла, может быть ориентирован только вдоль осей типа [210].

Таким образом, при $T = 0$ К осями легкого намагничивания кристалла $\text{Sm}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ являются направления типа [210]. Угол между направлением [210] и [100] равен $\varphi = 26,6^\circ$, что близко к обнаруженному в эксперименте [51] при гелиевых температурах значению $\varphi = 29-31^\circ$.

Для более точного описания ориентации намагниченности $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при 0 К и ее поведения при повышении температуры учтем влияние первого члена в (2). Минимизация (2) по I показывает, что в данной модели возможны четыре фазы [51]: $I \parallel [111]$, $I \parallel [110]$, $I \parallel [100]$ и $I \parallel [uv0]$. Магнитная фазовая диаграмма кристалла в переменных $\tau = (\mu_x \lambda M)^{-1} T$, $k = 6(\mu_x \lambda M)^{-1} K$ представлена на рис. 13.9.

*) Имеется еще ванфлековская составляющая магнитного момента, обусловленная смещением центра тяжести дублета. Она, в отличие от составляющей, связанной с расщеплением дублета, которая в данной модели обладает изинговским поведением, при усреднении по неэквивалентным узлам направлена только коллинеарно вектору M при любой его ориентации и не оказывает влияния на ориентационные фазовые переходы.

Рис. 13.9. Теоретическая фазовая $k - \tau$ -диаграмма $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (а). Температурная зависимость угла ориентации магнитного момента $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в плоскости (001) (б), полученная из измерений: 1 - вращающего момента, 2 - намагниченности



При низких температурах осуществляется фаза $[uv0]$, в которой намагниченность лежит в плоскости (001) и отклонена на некий угол φ от оси $[100]$. Если $k = 0$, то при $\tau = 0 \varphi = 26,6^\circ$ (ось $[210]$) и несколько отклоняется от этого направления при возрастании k . Из экспериментальных данных следует, что $k = - (0,3 \div 0,6)$.

При повышении температуры, если $k < k_0 = -0,07$, на линии BB' , определяемой уравнением

$$k = \frac{1}{2} [\text{th}(1/\tau) + 2\text{th}(\frac{1}{2} \tau^{-1}) + \tau^{-1} \text{th}^2(\frac{1}{2} \tau^{-1}) - 2/\tau], \quad (7)$$

происходит фазовый переход второго рода $[uv0] \rightleftharpoons [110]$. Дальнейшее возрастание температуры приводит к фазовому переходу $[110] \rightleftharpoons [111]$. Этот переход является переходом первого рода и происходит на линии AA' :

$$k = 12\tau \ln[\text{ch}^4(\frac{1}{2} \tau^{-1}) \text{ch}(1/\tau) \text{ch}^{-3}(\sqrt{2/3} \tau^{-1})]. \quad (8)$$

Таким образом, данная модель позволяет не только описать экспериментально наблюдаемую в $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ последовательность фазовых переходов, но и предсказать характер этих переходов.

Следует отметить, что в рассмотренной модели при $k > k_0$ возможна фаза $[100]$. Она ограничена снизу линией CC' (рис. 13.9), и в самариевом феррите-гранате не осуществляется.

Отметим, что ориентационный переход $[110] \rightarrow [uv0]$ является классическим примером спонтанного магнитного фазового перехода ян-теллеровского типа (см. § 11.2). Действительно, при $l \parallel [110]$ основной дублет иона Sm^{3+} в узле 2 нерасщеплен. Отклонение l от оси $[110]$ в плоскости (001) вызывает линейное по θ (θ - угол отклонения вектора l от оси $[110]$) расщепление уровней этого иона: $\Delta E = \pm a\theta$, $a = \mu_x \lambda M$, являющееся стимулом данного перехода. Поскольку в процессе перехода $[110] \rightarrow [uv0]$ угол θ мал (см. рис. 13.9, б), то термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = \frac{1}{6} [\frac{1}{2} [\frac{1}{2} b\theta^2 - T \ln 2 \text{ch}(a\theta/T)]],$$

где зависящий от T параметр

$$b = -12K + a[\text{th}(a/T) + 2\text{th}(a/2T) - T^{-1}a \text{ch}^{-2}(a/2T)]$$

— величина, характеризующая жесткость системы по отношению к отклонению l от оси [110] в плоскости (001). При $T < 2a$ $b \approx 3(a - 4K)$. Равновесное состояние системы $\theta(T)$ определяется из уравнения

$$\theta = b^{-1}a \text{th}(a\theta/T). \quad (9)$$

Найденным из эксперимента значениям $\theta(0) = 15^\circ$, $T_2 = 18$ К соответствуют величины $a = 72$ К, $K = -6$ К. Рассчитанная при этих параметрах зависимость $\theta(T)$ (см. (9)) хорошо описывает экспериментальные данные, приведенные на рис. 13.9, б.

Переход [111] \rightarrow [110] также имеет ян-теллеровский характер. При этом переходе происходит расщепление нижних уровней ионов Sm^{3+} в позициях 4 и 6.

§ 14. Индуцированные полем ориентационные фазовые переходы в редкоземельных ферритах-гранатах

В ферримагнетиках при определенных значениях H и T осуществляется неколлинеарная магнитная структура [52–62]. Причина возникновения таких структур заключается в конкуренции отрицательного обменного взаимодействия между подрешетками, стремящегося ориентировать их магнитные моменты противоположно друг другу, и взаимодействия с внешним полем, стремящегося ориентировать их моменты вдоль H .

Подробный анализ возникновения неколлинеарных магнитных структур и фазовых переходов из неколлинеарных структур в коллинеарные для слабоанизотропных ферримагнетиков приведен в монографии [48].

Анализ индуцированных переходов в сильноанизотропных ферримагнетиках наталкивается на серьезные трудности, связанные в первую очередь с необходимостью определения спектра редкоземельных ионов в кристаллическом, обменном и внешнем магнитном полях. К настоящему времени расчет магнитных фазовых диаграмм кристаллов с использованием реального спектра редкоземельных ионов удалось провести только для $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ численными методами [33, 34].

Следует отметить качественное отличие индуцированных переходов и неколлинеарных структур в сильноанизотропных ферримагнетиках по сравнению со слабоанизотропными ферримагнетиками.

Продемонстрируем это на примере гольмий-иттриевых ферритов-гранатов [63–65].

Магнитная структура и индуцированные полем ориентационные фазовые переходы в гольмий-иттриевых ферритах-гранатах.

Спин-гамилтониан ионов Ho^{3+} в гольмий-иттриевых гранатах. В работе [47] было показано, что основное состояние иона Ho^{3+} в $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ представляет собой квазидублет, который "реагирует" только на локальную H_z -компоненту внешнего поля.

Если предположить, что аналогичный вид спектра иона Ho^{3+} осуществляется и в ферритах-гранатах и что взаимодействие иона Ho^{3+} с эффективным полем меньше по величине расстояния между основным квазидуб-

Рис. 13.10. Зависимость углов θ_1 (1) и θ_2 (2) — от температуры

летом и возбужденными уровнями, то можно показать, что поведение уровней квазидублета в эффективном поле описывается спин-гамильтонианом (в локальных осях) *

$$\mathcal{H} = l \sum_{\alpha} q_{\alpha} (H_{\beta\Phi\alpha}^{(r)})^2 - \mu_z H_{\beta\Phi z}^{(r)} \sigma_y - [\Delta_0 + \sum_{\alpha} p_{\alpha} (H_{\beta\Phi\alpha}^{(r)})^2] \delta_z \quad (1)$$

$\frac{1}{2} \mu_z$ — среднее значение оператора магнитного момента по волновым функциям основного квазидублета иона Ho^{3+} , Δ_0 — расстояние между уровнями квазидублета при $H_{\beta\Phi} = 0$; q_{α} и p_{α} — числовые коэффициенты, зависящие от спектра и волновых функций иона Ho^{3+} в кристаллическом поле, характеризующие влияние возбужденных уровней на основной квазидублет (их значения для $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ приведены в [47]); l — единичная матрица, σ_z , σ_y — матрицы Паули.

Уровни энергии, определяемые гамильтонианом (1), равны

$$E_{1,2} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} (H_{\beta\Phi\alpha}^{(r)})^2 \pm \frac{1}{2} \Delta_r, \quad (2)$$

где

$$\Delta_r = \{ (\mu_z H_{\beta\Phi z}^{(r)})^2 + [\Delta_0 + \sum_{\alpha} p_{\alpha} (H_{\beta\Phi\alpha}^{(r)})^2]^2 \}^{1/2}. \quad (3)$$

Магнитная структура гольмий-иттриевых ферритов-гранатов. Используя (2), (3), найдем проекции магнитного момента иона Ho^{3+} в r -м узле на локальные оси

$$m_{\alpha}^{(r)} = -2q_{\alpha} H_{\beta\Phi\alpha}^{(r)} + \Delta_r^{-1} H_{\beta\Phi\alpha}^{(r)} \text{th} \left(\frac{1}{2} \Delta_r T^{-1} \right) \{ \frac{1}{2} \mu_z^2 \delta_{\alpha z} + [\Delta_0 + \sum_{\beta} p_{\beta} (H_{\beta\Phi\beta}^{(r)})^2] p_{\alpha} \}. \quad (4)$$

При $H_{\beta\Phi} \parallel [111]$ магнитные моменты подрешеток ионов, расположенных в узлах 1,3,5, образуют с осью $[111]$ угол θ_1 , а подрешетки ионов Ho^{3+} в узлах 2,4,6 — угол θ_2 . Углы θ_1 , θ_2 отсчитываются от оси $[111]$ в направлении к осям типа $[110]$; их величины, как следует из (4), определяются соотношениями

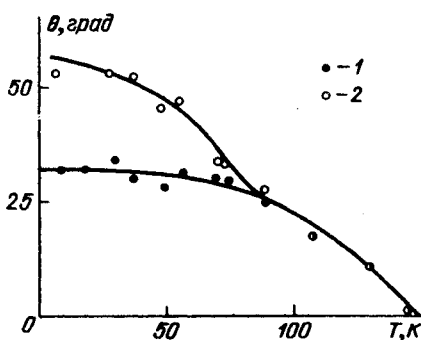
$$\text{tg} \theta_i = (m_i^{(1)} - \sqrt{2} m_2^{(1)}) (\sqrt{2} m_1^{(1)} + m_2^{(1)})^{-1}, \quad i = 1, 2, \quad (5)$$

где $m_1^{(1)} = m_x^{(1)}$, $m_2^{(2)} = m_y^{(2)}$ (см. (4)).

Температурная зависимость величин θ_i в $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при $H = 0$, исследованная в [69] методом рассеяния нейтронов, приведена на рис. 13.10.

Индукцированные переходы в гольмий-иттриевых ферритах-гранатах. При низких температурах термодинамический потенциал системы

*) Обменное R-Fe-взаимодействие будем рассматривать в изотропном приближении.



$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (в расчете на одну молекулу)

$$\Phi = -MH - \frac{1}{6}x \sum_{r\alpha} q_{\alpha}(H_{3\Phi\alpha}^{(r)})^2 - \frac{1}{6}Tx \sum_r \ln \text{ch}(\frac{1}{2} \Delta_r T^{-1}). \quad (6)$$

Отметим, что при суммировании по неэквивалентным узлам влияние второго члена в (6) сведется к перенормировке первого (т.е. M), и в первом приближении его можно опустить. Как следует из работы [47], $\mu_z \gg \rho_{\alpha}$, $\Delta_0 \approx 5 \text{ см}^{-1}$, поэтому влиянием щели Δ_0 и членов типа $\rho_{\alpha}H_{3\Phi\alpha}^2$ при анализе индуцированных переходов будем пренебрегать.

В данном случае позиции 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 становятся попарно эквивалентными, и мы можем рассматривать три подрешетки ионов Ho^{3+} . Термодинамический потенциал (6) при этом запишется как

$$\Phi = -MH - \frac{1}{3}Tx \sum_{r=1,3,5} \ln \text{ch}(\frac{1}{2} \mu_z H_{3\Phi z}^{(r)} T^{-1}). \quad (7)$$

Рассмотрим вначале случай $T = 0 \text{ К}$ [64]. При этом энергию основного состояния (потенциал (7) при $T=0$)

$$E = -MH - \frac{1}{6}x\mu_z \sum_{r=1,3,5} |(H - \lambda M)e_z^{(r)}|$$

можно преобразовать в виде

$$\epsilon = -l(\mathbf{h} - \mathbf{m}) - \mathbf{h}\mathbf{m}, \quad (8)$$

где $\epsilon = (\lambda M^2)^{-1} E$, $\mathbf{h} = \mathbf{H}/\lambda M$, $l = M/M$,

$$\mathbf{m} = \frac{1}{6}x\mu_z M^{-1} \sum_{r=1,3,5} \mathbf{I}_r, \quad (9)$$

$$\mathbf{I}_r = e_z^{(r)} \text{sign}(H - \lambda M)e_z^{(r)}. \quad (10)$$

Вектор \mathbf{m} (9) представляет собой суммарный момент ионов Ho^{3+} в относительных единицах, образованный изинговскими составляющими магнитных моментов ионов Ho^{3+} в подрешетках 1, 3, 5. Его величину

$$m = \sqrt{1/12}M^{-1}x\mu_z$$

можно рассматривать как приведенную концентрацию ионов Ho^{3+} .

Так как вектор \mathbf{I}_r (10) ориентирован только коллинеарно $e_z^{(r)}$ -локальной оси (т.е. оси типа [100]), то вектор \mathbf{m} может быть направлен только вдоль осей типа [111]. Отсюда следует, что магнитные фазовые превращения в данной системе в зависимости от поля могут происходить только посредством дискретных переориентаций вектора \mathbf{m} (9) от одного направления типа [111] к другому (с соответствующим поворотом \mathbf{l}).

Таким образом, магнитные фазы системы определяются направлением вектора \mathbf{m} , их максимально возможное число равно восьми. Естественно, что не всегда все эти восемь фаз будут реализованы. Соотношение магнитных моментов редкоземельной и железной подрешеток задает исходную фазу при $H \rightarrow 0$, а при возрастании H будут реализоваться только фазы, отвечающие минимуму энергии.

Как вытекает из (8), в равновесии

$$\mathbf{l} = |\mathbf{h} - \mathbf{m}|^{-1}(\mathbf{h} - \mathbf{m}), \quad (11)$$

откуда следует, что в фазе, заданной направлением вектора \mathbf{m} , магнитный

момент системы равен

$$\mathcal{L} = l + m = m + |h - m|^{-1} (h - m). \quad (12)$$

Подставив (11) в (8), найдем энергию основного состояния в фазе с заданным m

$$\epsilon = -|h - m| - hm. \quad (13)$$

Области существования фаз на плоскости (h, m) легко получить из условия, что данная фаза, определяемая направлением m , перестает существовать, когда проекция равновесного эффективного поля

$$h_{\text{эф}} = h - |h - m|^{-1} (h - m)$$

на какую-либо из осей $e_2^{(r)}$ (или, что то же самое, на кристаллографические оси $[100]$, $[010]$, $[001]$) обращается в нуль. Действительно, как следует из (10), изменение знака проекции $h_{\text{эф}}$ на ось $e_2^{(r)}$ изменяет направление вектора l , на противоположное, что приводит к изменению ориентации вектора m (9).

Таким образом, задача отыскания равновесных конфигураций магнитных моментов данной системы и фазовых переходов между ними сводится, во-первых, к определению областей существования фаз с заданным m , во-вторых, к вычислению энергии этих фаз по формуле (13) и определению фазы с наименьшей энергией при заданных h и m , и, в-третьих, к нахождению линий фазовых переходов из условия равенства энергии фаз.

Фазовые диаграммы для трех ориентаций поля: $H \parallel [001]$, $H \parallel [110]$ и $H \parallel [111]$ рассчитаны в [64]. Максимальное число фазовых переходов равняется одному, двум, трем при $H \parallel [001]$, $H \parallel [110]$, $H \parallel [111]$ соответственно. Очевидно, что при других (низкосимметричных) направлениях внешнего поля число фазовых переходов увеличивается.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Когда поле произвольно ориентировано в плоскости $(1\bar{1}0)$, существуют следующие неэквивалентные фазы: 1) $m \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, 2) $m \parallel [\bar{1}1\bar{1}]$, $m \parallel [1\bar{1}\bar{1}]$, 3) $m \parallel [11\bar{1}]$, 4) $m \parallel [\bar{1}\bar{1}1]$, 5) $m \parallel [1\bar{1}1]$, $m \parallel [\bar{1}11]$, 6) $m \parallel [111]$. Максимальное число фазовых переходов равно пяти. Линии фазовых переходов определяются выражением:

$$h_i \approx k = \frac{2m(q_i + q_k)}{4 - m^2(q_i - q_k)^2} \pm 2 \left\{ \frac{1 - m^2}{4 - m^2(q_i - q_k)^2} + \frac{m^2(q_i + q_k)^2}{[4 - m^2(q_i - q_k)^2]^2} \right\}^{1/2},$$

где $q_i = m_i h / mh$ — проекция магнитного момента редкоземельных ионов в i -й фазе на направление поля. При $m \ll 1$

$$h_i \approx k = 1 + \frac{1}{2} m(q_i + q_k).$$

Фазовая $H - \varphi$ -диаграмма в плоскости $(1\bar{1}0)$ [64] представлена на рис. 13.11.

Так как общее число фаз, как указывалось выше, равно восьми, при произвольном направлении магнитного поля в пространстве, когда вырождение фаз снимается полностью, максимально возможное число переходов равно семи. Следует отметить, однако, что существует бесконечное множество направлений поля, не связанных ни с одним из элементов симметрии кристалла, при которых, тем не менее, существует вырождение фаз.

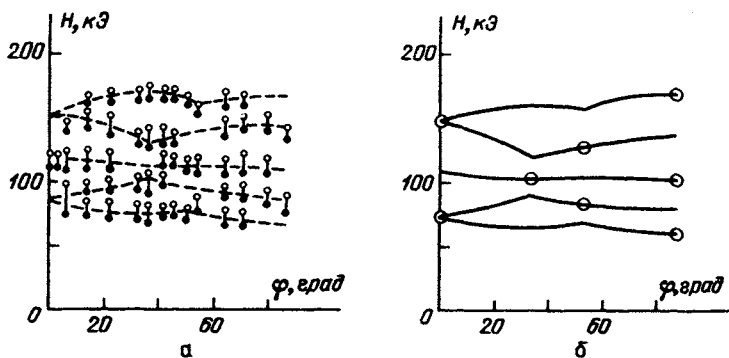


Рис. 13.11. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) фазовые $H - \varphi$ -диаграммы $\text{Ho}_{0,41}\text{Y}_{2,59}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в плоскости (110); кружками на рис. б показаны углы, при которых соответствующие скачки обращаются в нуль

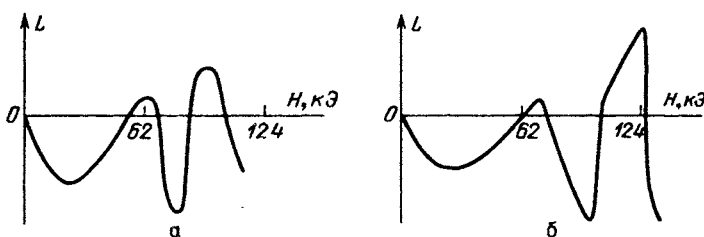


рис. 13.12. Экспериментальные (а) и теоретические (б) зависимости вращающего момента $\text{Ho}_{0,41}\text{Y}_{2,59}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от напряженности поля в плоскости (110). Поле ориентировано под углом 80° к направлению [100]

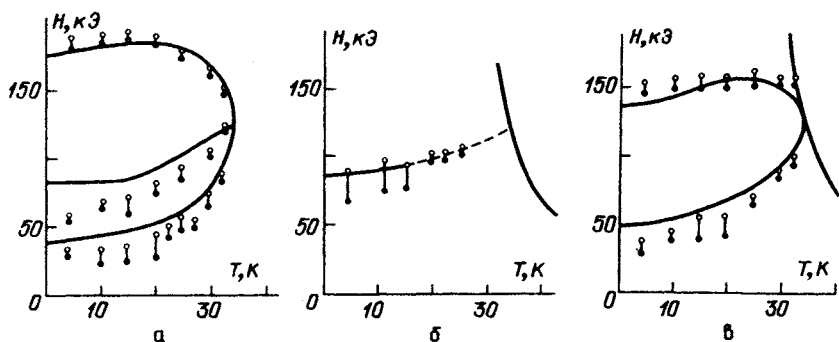
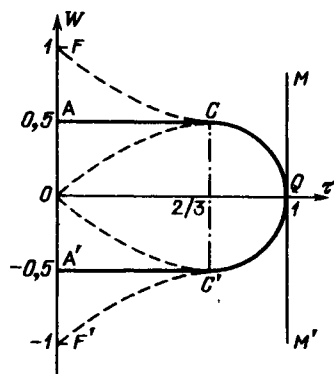


Рис. 13.13. Фазовые $H - T$ -диаграммы $\text{Ho}_{0,67}\text{Y}_{2,33}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: а - $H \parallel [111]$, б - $H \parallel [001]$, в - $H \parallel [110]$; сплошные линии - теория, светлые кружки получены при возрастании напряженности поля, темные - при убывании

Рис. 13.14. Фазовая H - T -диаграмма в приведенных координатах; AC и $A'C'$ — линии фазового перехода 1-го рода, CQC' и MM' — линии фазового перехода 2-го рода; $\tau = 12T(\lambda\mu_2^2x)^{-1}$, $W = (3\sqrt{2}) \times (M/x\mu_2)(1 - H/\mu M)$



Подобная ситуация имеет место при таких ориентациях поля $H \parallel [ijk]$, когда сумма (или разность) каких-либо двух индексов ijk равна модулю третьему. В этом случае имеется по крайней мере два энергетически эквивалентных направления m , проекции которых на направление поля одинаковы (равны нулю) и которые образуют в силу этого одну вырожденную фазу. Так, например, при $H \parallel [ijj + j]$ энергетически эквивалентны фазы с ориентацией $m \parallel [11\bar{1}]$ и $m \parallel [\bar{1}11]$. Поэтому задача экспериментального разрешения всех семи скачков представляет известную трудность: любое произвольное направление поля оказывается достаточно близким либо к осям и плоскостям симметрии, либо к описанным выше направлениям.

На рис. 13.12 представлены экспериментальные и теоретические зависимости вращающего момента $\text{Ho}_{0,41}\text{Y}_{2,59}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от поля [64].

В работах [63, 65] путем минимизации термодинамического потенциала (7) были рассчитаны магнитные фазовые превращения в соединениях $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в зависимости от T , H и x и проведено экспериментальное исследование намагниченности этих соединений в полях до 300 кЭ при $4,2 \text{ K} \leq T \leq 78 \text{ K}$. На рис. 13.13 приведены экспериментальные и теоретические фазовые H - T -диаграммы [63, 65]. В [66, 67] были предложены параметры кристаллического поля, использование которых позволяет описать наблюдаемую магнитную структуру и аномалии намагниченности $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Отметим, что ориентационные фазовые переходы в $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при $x \ll 1$ являются хорошими примерами магнитных фазовых переходов ян-теллеровского типа (гл. 11). Рассмотрим в качестве иллюстрации фазовые переходы при $H \parallel [110]$. В системе координат с осями $[1\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$, $[110]$ термодинамический потенциал кристалла можно представить в виде

$$\Phi = \Phi(\xi) + \Phi(\eta), \quad (14)$$

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{2} b \xi^2 - x_1 T \ln 2 \text{ch}(a_1 \xi / T), \quad (15)$$

$$\Phi(\eta) = \frac{1}{2} b \eta^2 - \frac{1}{2} x_2 T \ln \{ 4 \text{ch}[T^{-1}(\Delta(H) + a_2 \eta)] \text{ch}[T^{-1}(\Delta(H) - a_2 \eta)] \}, \quad (16)$$

где $\xi = \theta \sin \varphi$, $\eta = \theta \cos \varphi$, $b \approx MH$, $x_1 = \frac{1}{3} x$, $x_2 = 2x_1$,

$$a_1 = \frac{1}{2} \mu_2 \lambda H, \quad a_2 = a_1 / \sqrt{2}, \quad \Delta(H) = \frac{1}{2} \mu_2 (H - \lambda M).$$

Выражения (15), (16) по структуре полностью совпадают с выражениями (11.2.1), (11.2.7). Минимизация (14) по ξ и η приводит к фазовой диаграмме, изображенной на рис. 13.14. На линии MM' происходит спонтанный магнитный фазовый переход ян-теллеровского типа, обусловленный снятием вырождения уровней ионов Ho^{3+} в позициях 1,2. Остальная часть фазовой диаграммы совпадает с диаграммой, приведенной на рис. 11.4. Она обусловлена пересечением нижних уровней ионов Ho^{3+} в позициях 3,4 и 5,6 в поле $H = \lambda M$ (при $\eta = 0$).

Рассмотренная выше модель спектра ионов Ho^{3+} в $\text{Ho}_x \text{Y}_{3-x} \text{Fe}_5 \text{O}_{12}$ позволила количественно объяснить аномальную зависимость величины поля ферромагнитного резонанса от его ориентации относительно кристаллографических осей [68]. В этом случае, как показал расчет [68], необходим учет расстояния между основными синглетами иона Ho^{3+} (при $H_{\text{эф}} = 0$) и анизотропии железной подрешетки.

ГЛАВА 14

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ОРТОФЕРРИТЫ. НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОЕ ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Как было показано в гл. 4, обменное взаимодействие в паре редкоземельных ионов, а также $f - d$ -обмен (который часто более важен) в общем случае описываются негейзенберговским гамильтонианом (4.5.5). Влияние негейзенберговских слагаемых в обменном гамильтониане на свойства магнитоупорядоченных кристаллов уже рассматривалось на примере ферритов-гранатов (гл. 13). Нужно, однако, признать, что в ферритах-гранатах главную роль играет все-таки изотропное (гейзенберговское) обменное взаимодействие, описываемое наибольшим по величине слагаемым в гамильтониане (4.5.5). Большой интерес представляют материалы, у которых вклад изотропного обмена в термодинамический потенциал кристалла мал и свойства которых определяются главным образом негейзенберговскими слагаемыми.

Важным классом таких материалов являются редкоземельные соединения, имеющие искаженную структуру перовскита, — ортоферриты, ортохромиты и т.п.*). В этих слабых ферромагнетиках в силу антиферромагнитного характера упорядочения спинов d -ионов (Fe^{3+} , Cr^{3+}) почти полностью скомпенсирован вклад изотропного $f - d$ -обмена в термодинамический потенциал. Этот вклад определяется полным гамильтонианом обменного взаимодействия редкоземельного иона с окружающими его ближайшими d -ионами. Такой гамильтониан представляет собой сумму гамильтонианов вида (4.5.5), а при суммировании имеет место взаимная компенсация наибольших по величине изотропных членов в гамильтонианах-слагаемых, соответствующих d -ионам с противоположно направленными спинами (см. § 2).

Редкоземельные ортоферриты имеют довольно сложную кристаллическую и магнитную структуру, и при анализе обменных взаимодействий важную роль играет учет их магнитной симметрии. Поэтому в первую очередь мы рассмотрим магнитную симметрию ортоферритов, а затем перейдем к описанию обменного $f - d$ -взаимодействия в этих материалах. В заключительных параграфах главы на основе полученного в § 3 термодинамического потенциала обсуждается влияние негейзенберговского обменного взаимодействия на магнитные свойства конкретных ортоферритов.

*) Для краткости мы в дальнейшем будем говорить только об ортоферритах, хотя вся излагаемая в данной главе теория применима к более широкому классу материалов.

§ 1. Магнитная симметрия редкоземельных ортоферритов.
Термодинамический потенциал d -подсистемы

В этом параграфе рассматриваются магнитная структура и термодинамическая теория магнетизма ортоферритов, в основе которой лежит теория слабого ферромагнетизма Дзялошинского [1]. Термодинамическая теория магнетизма ортоферритов создана Туровым и Найшем [2, 3]; элементы этой теории и некоторые сведения о магнитной симметрии ортоферритов излагаются здесь близко к тому, как изложены аналогичные вопросы в [4] применительно к ромбоэдрическим антиферромагнетикам.

Ортоферриты редких земель относятся к соединениям типа ABO_3 , имеющим искаженную структуру перовскита $CaTiO_3$. Кристаллическая структура редкоземельных ортоферритов описывается пространственной группой $D_{2h}^{16} - Pbnm$ [5]. Элементарная ячейка содержит 4 молекулы $RFeO_3$ (рис. 14.1).

Магнитная структура соединений $RFeO_3$ определяется их магнитной симметрией. Для классификации возможных типов магнитного порядка обычно используют магнитные группы симметрии, которые получают, добавляя к пространственной группе симметрии кристалла операцию обращения времени T . Эта операция приводит к изменению направления магнитного момента в каждом узле кристалла.

В ортоферритах кристаллографическая и магнитная элементарные ячейки совпадают*), поэтому для анализа макроскопических свойств ортоферритов достаточно рассмотреть группу \tilde{D}_{2h}^{16} , в которой трансляция на целый период решетки считается тождественным преобразованием. Элементы этой группы:

$$E, I, \tilde{z}_x, \tilde{z}_y, \tilde{z}_z, \tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z.$$

Здесь E — тождественное преобразование, I — инверсия относительно центра элементарной ячейки, $\tilde{z}_x, \tilde{z}_y, \tilde{z}_z$ — взаимно перпендикулярные винтовые оси 2-го порядка (они параллельны осям a, b, c кристалла и проходят через точки $(0, 1/4, 0), (1/4, 0, 1/4), (1/2, 0, 0)$ соответственно [5]), $\tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z$ — зеркально-винтовые плоскости. Знак “~” означает, что соответствующая операция сопровождается трансляцией на половину периода решетки вдоль соответствующей оси. В качестве независимых элементов группы \tilde{D}_{2h}^{16} можно принять элементы

$$E, \tilde{z}_x, \tilde{z}_y, I. \tag{1}$$

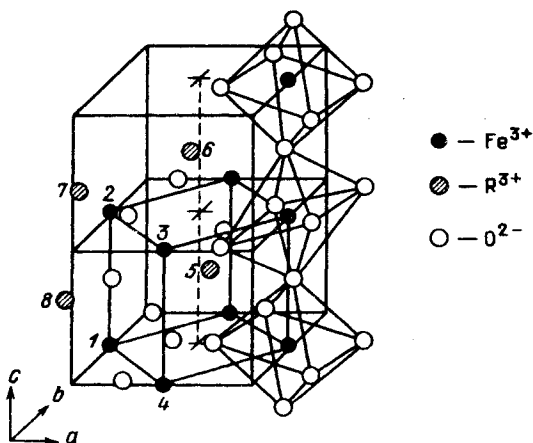
Для остальных элементов этой группы имеем

$$\tilde{z}_z = \tilde{z}_x \cdot \tilde{z}_y, \quad \tilde{\sigma}_x = \tilde{z}_x \cdot I, \quad \tilde{\sigma}_y = \tilde{z}_y \cdot I, \quad \tilde{\sigma}_z = \tilde{z}_x \cdot \tilde{z}_y \cdot I. \tag{2}$$

Операции (1) производят следующие перестановки магнитных ионов и, следовательно, соответствующих магнитных моментов внутри эле-

*) Возможно, что в редких случаях в ортоферритах при низких температурах происходит удвоение магнитной ячейки [6.7].

Рис. 14.1. Элементарная ячейка ортоферрита



ментарной ячейки ортоферрита *):

	ионы Fe^{3+}	ионы R^{3+}
$E:$	$i \leftrightarrow i$	$j \leftrightarrow j$
$\tilde{2}_x:$	$1 \leftrightarrow 4, 2 \leftrightarrow 3$	$5 \leftrightarrow 7, 6 \leftrightarrow 8$
$\tilde{2}_y:$	$1 \leftrightarrow 3, 2 \leftrightarrow 4$	$5 \leftrightarrow 8, 7 \leftrightarrow 6$
$I:$	$i \leftrightarrow i$ $i = 1 - 4$	$5 \leftrightarrow 6, 7 \leftrightarrow 8$ $j = 5 - 8.$

Преобразующиеся друг через друга компоненты векторов магнитных моментов $M_i^{Fe} \equiv M_i$ или $M_j^{R} \equiv M_j$, очевидно, образуют базис приводимого представления группы \tilde{D}_{2h}^{16} . Можно убедиться непосредственной проверкой, что компоненты следующих векторов (нормальных мод): **)

$$F = M_1 + M_2 + M_3 + M_4, \quad f = M_5 + M_6 + M_7 + M_8,$$

$$G = M_1 - M_2 + M_3 - M_4, \quad g = M_5 - M_6 + M_7 - M_8,$$

$$A = M_1 - M_2 - M_3 + M_4, \quad a = M_5 - M_6 - M_7 + M_8,$$

$$C = M_1 + M_2 - M_3 - M_4, \quad c = M_5 + M_6 - M_7 - M_8$$

(3)

преобразуются по неприводимым представлениям этой группы (табл. 14.1). Для группы \tilde{D}_{2h}^{16} имеется 8 неприводимых представлений Γ_i , все они одномерны. В табл. 14.1 указаны характеры только для независимых элементов симметрии; характеры других элементов можно получить, используя формулы (2).

*) В этом можно убедиться при рассмотрении рис. 14.1.

**) Они представлены для простоты в ненормированном виде. Заметим, что выше (гл. 9) мы использовали для редкоземельных мод обозначения $F^R \equiv f, G^R \equiv g$ и т.д.

Таблица 14.1

Неприводимые представления группы \tilde{D}_{2h}^{16} . Нормальные моды приведены в обозначениях Воллана, Келлера, Уилкинсона [8, 9] и Берто [10]

Γ_i	l	\tilde{z}_x	\tilde{z}_y	Компоненты базисных векторов					
				Fe^{3+}			R^{3+}		
Γ_1	1	1	1	A_x	G_y	C_z			c_z
Γ_2	1	1	-1	F_x	C_y	G_z	f_x	c_y	
Γ_3	1	-1	1	C_x	F_y	A_z	c_x	f_y	
Γ_4	1	-1	-1	G_x	A_y	F_z			f_z
Γ_5	-1	1	1				g_x	a_y	
Γ_6	-1	1	-1						a_z
Γ_7	-1	-1	1						g_z
Γ_8	-1	-1	-1				a_x	g_y	

Возможные магнитные структуры определяются отличными от нуля компонентами базисных векторов F , G , A , C . Например, структуру ионов Fe^{3+} типа G_x следует понимать как такое расположение магнитных моментов ионов Fe^{3+} , при котором от нуля отлична только компонента G_x вектора G (т.е. вектор G лежит вдоль a -оси кристалла и $F = A = C = 0$). Аналогично определяются более сложные структуры: в структуре $G_x F_z$ от нуля отличны только компоненты G_x , F_z векторов G и F и т.д.

Каждому типу магнитного порядка в кристалле соответствует некоторая магнитная группа симметрии. Это соответствие устанавливается следующим образом. Рассмотрим, например, структуру G_x . Согласно табл. 14.1 и формулам (2) компонента G_x не изменяется под действием операций E , I , \tilde{z}_z , $\tilde{\sigma}_z$ и изменяет знак под действием операций \tilde{z}_x , \tilde{z}_y , $\tilde{\sigma}_x$, $\tilde{\sigma}_y$ (*). Это означает, что рассматриваемая магнитная структура инвариантна относительно следующей группы операций симметрии:

$$E, I, T \cdot \tilde{z}_x, T \cdot \tilde{z}_y, \tilde{z}_z, T \cdot \tilde{\sigma}_x, T \cdot \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z.$$

Эти операции и составляют магнитную группу симметрии для структуры типа G_x , обозначаемую символом mmm [11, 12].

Как видно из табл. 14.1, группа mmm описывает также симметрию структур A_y , F_z , f_z и, что более важно, симметрию более сложных неколлинеарных и некомпланарных структур (например, $G_x A_y F_z$), в которых отличны от нуля несколько компонент базисных векторов. С последним обстоятельством связана возможность существования в ортоферритах слабоферромагнитного момента.

Аналогичным образом можно найти магнитные группы и для других магнитных структур. Элементы этих групп приведены в табл. 14.2. Связь

*) Действие элементов группы \tilde{D}_{2h}^{16} на компоненту G_x сводится к умножению G_x на характеры этих элементов в представлении Γ_4 (по которому преобразуется G_x).

Таблица 14.2

Магнитные группы, соответствующие различным типам магнитного порядка в редкоземельных ортоферритах

Γ_i	Элементы магнитной группы	Магнитная группа
Γ_1	$E, I, \tilde{\lambda}_x, \tilde{\lambda}_y, \tilde{\lambda}_z, \tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z$	mmm
Γ_2	$E, I, \tilde{\lambda}_x, T\tilde{\lambda}_y, T\tilde{\lambda}_z, \tilde{\sigma}_x, T\tilde{\sigma}_y, T\tilde{\sigma}_z$	\underline{mmm}
Γ_3	$E, I, T\tilde{\lambda}_x, \tilde{\lambda}_y, T\tilde{\lambda}_z, T\tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, T\tilde{\sigma}_z$	\underline{mmm}
Γ_4	$E, I, T\tilde{\lambda}_x, T\tilde{\lambda}_y, \tilde{\lambda}_z, T\tilde{\sigma}_x, T\tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z$	\underline{mmm}
Γ_5	$E, TI, \tilde{\lambda}_x, \tilde{\lambda}_y, \tilde{\lambda}_z, \tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z$	$\underline{\underline{m\bar{m}\bar{m}\bar{m}}}$
Γ_6	$E, TI, \tilde{\lambda}_x, T\tilde{\lambda}_y, T\tilde{\lambda}_z, T\tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z$	$\underline{m\bar{m}\bar{m}\bar{m}}$
Γ_7	$E, TI, T\tilde{\lambda}_x, \tilde{\lambda}_y, T\tilde{\lambda}_z, \tilde{\sigma}_x, T\tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z$	$\underline{m\bar{m}\bar{m}\bar{m}}$
Γ_8	$E, TI, T\tilde{\lambda}_x, T\tilde{\lambda}_y, \tilde{\lambda}_z, \tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, T\tilde{\sigma}_z$	$\underline{m\bar{m}\bar{m}\bar{m}}$

магнитных структур из табл. 14.1 и магнитных групп из табл. 14.2 устанавливается с помощью индексов Γ_i неприводимых представлений пространственной группы симметрии \tilde{D}_{2h}^{16} . Сам способ вывода магнитной группы для конкретной структуры приводит к однозначному соответствию неприводимого представления Γ_i , по которому преобразуются компоненты базисных векторов, описывающих данную структуру, и получаемой магнитной группы. Индексы неприводимых представлений группы D_{2h}^{16} поэтому часто используются для обозначения магнитных структур. Так, одной из возможных в ортоферритах магнитных структур является структура $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ — в более простой записи $\Gamma_4(G_x F_z)$, $\Gamma_4(G_x)$ или просто Γ_4^*).

Магнитные группы, приведенные в табл. 14.2, соответствуют магнитным структурам, в которых базисные векторы F , G , A , S лежат вдоль осей a , b , c кристалла. Существуют угловые магнитные структуры, в которых эти векторы направлены произвольно (в пространстве или в определенных плоскостях кристалла). Им соответствуют магнитные группы более низкой симметрии, получающиеся в результате пересечения групп из табл. 14.2. С примерами таких низкосимметричных групп мы будем встречаться ниже в этой главе.

Таким образом, использование магнитной симметрии позволяет без каких-либо модельных предположений о взаимодействиях между ионами предсказать возможные в данном кристалле магнитные структуры.

Для выяснения вопросов о реализации того или иного типа магнитной структуры, свойствах этой структуры, ее поведении в магнитном поле обычно используют широко известный термодинамический подход, основанный на теории фазовых переходов Ландау [13]. Дзялошинский [1]

*) В ортоферритах всегда реализуется неколлинеарная и некомпланарная структура $G_x A_y F_z$, но в силу малости мод A_y , F_z их часто не указывают. Поэтому приведенные обозначения структуры рассматриваются как эквивалентные.

Таблица 14.3

Таблица умножения неприводимых представлений группы \tilde{D}_{2h}^{16}

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_2	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_7
Γ_3	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_7	Γ_8	Γ_5	Γ_6
Γ_4	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1	Γ_8	Γ_7	Γ_6	Γ_5
Γ_5	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
Γ_6	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_7	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3
Γ_7	Γ_7	Γ_8	Γ_5	Γ_6	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2
Γ_8	Γ_8	Γ_7	Γ_6	Γ_5	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1

применил этот подход к антиферромагнитным кристаллам и, в частности, указал на возможность слабого ферромагнетизма и магнитоэлектрического эффекта в них. Детальные исследования широкого класса антиферромагнетиков проведены Туровым [4].

Термодинамическая теория редкоземельных ортоферритов предполагает разложение термодинамического потенциала кристалла по степеням компонент магнитных моментов M_α или базисных векторов F , G , A , C . Термодинамический потенциал должен быть инвариантным относительно группы симметрии парамагнитной фазы кристалла. Инварианты различных степеней, составленные из компонент базисных векторов, можно найти с помощью табл. 14.1 и таблицы умножения неприводимых представлений группы \tilde{D}_{2h}^{16} (табл. 14.3).

Здесь мы приведем разложение термодинамического потенциала только для ионов Fe^{3+} . Учет редкоземельных ионов требует специального подхода и будет проведен ниже.

По определению инварианты преобразуются по единичному представлению Γ_1 группы \tilde{D}_{2h}^{16} . Для того чтобы термодинамический потенциал был инвариантным относительно операции обращения времени, в его разложение должны входить инварианты только четных степеней. Квадратичные по компонентам базисных векторов инварианты получаются путем перемножения всех компонент, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению, так как согласно табл. 14.3 представление Γ_1 возникает только при возведении представлений в квадрат, т.е. $\Gamma_1 = \Gamma_i \times \Gamma_i$. Эти инварианты приведены в [3].

Для нахождения инвариантов 4-го порядка нужно выделить из произведений типа $G_\alpha G_\beta G_\gamma G_\delta$, $F_\alpha G_\beta G_\gamma G_\delta$ и т.д. те, которые преобразуются по представлению Γ_1 . Это можно сделать следующим образом. С помощью табл. 14.3 определяются неприводимые представления, по которым преобразуются произведения типа $G_\alpha G_\beta$, $G_\alpha F_\beta$, $G_\alpha A_\beta$ и т.д., затем перемножаются все произведения, преобразующиеся по одному и тому же представлению. В результате получаются искомые инварианты 4-го порядка.

Опыт показывает, что в редкоземельных ортоферритах реализуются структуры G -типа, в которых вектор G максимален по абсолютной величине. Это связано с характером обменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} . В ортоферритах оно таково, что магнитные моменты ближайших между собой ионов железа имеют противоположное направление. Векторы F , A , C характеризуют слабое отклонение магнитной структуры от чисто антиферромагнитной (неколлинеарность и некомпланарность). Вектор F является наиболее важным, так как он определяет результирующую намагниченность ионов железа. Векторы A и C характеризуют некомпланарность магнитной структуры.

При рассмотрении макроскопических магнитных свойств некомпланарностью магнитной структуры ионов Fe^{3+} обычно пренебрегают, т.е. векторы A и C в разложении термодинамического потенциала не учитывают. Это можно оправдать не только тем, что они малы (по абсолютной величине они порядка F^{**}), а главным образом тем, что они не взаимодействуют с однородным внешним магнитным полем. Этот факт позволяет последовательно исключить их из термодинамической теории. Такой подход формально соответствует предположению $A = 0$, $C = 0$, т.е. $M_1 = M_3$ и $M_2 = M_4$, и называется двухподрешеточным приближением для d -подсистемы.

Ограничиваясь инвариантами, содержащими только компоненты векторов G и F , термодинамический потенциал подсистемы ионов Fe^{3+} с точностью до членов 4-го порядка можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{Fe}(F, G) = & \Phi_{Fe}(G^2) + \frac{1}{2} AF^2 + \frac{1}{2} D(F \cdot G)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (a_{\alpha} F_{\alpha}^2 + \\ & + b_{\alpha} G_{\alpha}^2) + d_1 F_x G_z + d_3 F_z G_x + F_x G_z \sum_{\alpha} p_{\alpha} G_{\alpha}^2 + F_z G_x \sum_{\alpha} q_{\alpha} G_{\alpha}^2 + \\ & + \sum_{\alpha, \beta} l_{\alpha\beta} G_{\alpha}^2 G_{\beta}^2 + k F_y G_x G_y G_z - M_0 (F \cdot H), \end{aligned} \quad (4)$$

где A , D , a_{α} , b_{α} и т.д. — некоторые константы. Термодинамический потенциал записан в расчете на один ион Fe^{3+} . Здесь и далее мы используем безразмерные векторы F и G , которые отличаются от соответствующих векторов в (3) нормировкой на магнитный момент насыщения Fe^{3+} -иона $M_0 \approx 5$ ед. μ_B .

Три первых члена в термодинамическом потенциале (4) не зависят от ориентации векторов F и G относительно осей кристалла; они имеют смысл обменной энергии^{**}). Поскольку $G \gg F$, то наибольшим из них является слагаемое

$$\Phi_{Fe}(G^2) = + \frac{1}{2} B_1 G^2 + \frac{1}{4} B_2 G^4 + \dots, \quad (5)$$

из условия минимума которого определяется температурная зависимость абсолютной величины вектора G . Остальные слагаемые дают малые поправ-

*) В $YFeO_3$ согласно экспериментальным данным $F_z/G_x = (0,9-1,1) \cdot 10^{-2}$ [14-16], $A_y/G_x = 1,93 \cdot 10^{-2}$ [17, 18]. Экспериментальное значение малой антиферромагнитной моды A_y хорошо согласуется с расчетами Москвина и Синицына [19] (они показали, что такого же порядка и величина моды C_y).

***) В $\Phi_{Fe}(G^2)$ входит также тепловая энергия $-TS(G^2)$, где $S(G^2)$ — энтропия системы. Слагаемое $D(F \cdot G)^2$ определяет параллельную восприимчивость системы антиферромагнитно упорядоченных спинов ионов Fe^{3+} : $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp} [A/(A+D)]$, где $\chi_{\perp} = M_0^2/A$ — перпендикулярная восприимчивость.

ки к (5). В дальнейшем слагаемое $\Phi_{Fe}(G^2)$ в термодинамическом потенциале мы будем опускать, считая $G(T)$ известной функцией. При низких температурах ($T \ll T_{N1}$), когда магнитные моменты ионов Fe^{3+} насыщены ($M_i^{Fe} = M_0$), на векторы F и G накладываются ограничения

$$F^2 + G^2 = 1, \quad F \cdot G = 0$$

(в этом случае $D \rightarrow \infty$).

Наиболее интересные свойства ортоферритов (слабый ферромагнетизм, ориентационные фазовые переходы и другие) связаны с анизотропными слагаемыми в термодинамическом потенциале. Согласно опытным данным [14–16] в $YFeO_3$ величина слабоферромагнитного момента вдоль c -оси $m = 1,3–1,5$ Гс·см³/г, $\frac{1}{2} AM_0 \equiv H_E = (6,0–6,4) \cdot 10^6$ Э, откуда $H_D = |d_3|/M_0 = (1,0–1,4) \cdot 10^5$ Э. В работах [20, 21] было показано, что в $YFeO_3$ (и $RFeO_3$ при $T \approx 300$ К) $d_1 \approx -d_3$, т.е. слабоферромагнитный момент обусловлен антисимметричным обменом. Природа неколлинеарности подрешеток ионов Fe^{3+} с микроскопической точки зрения рассмотрена в [22, 23].

Для описания d -подрешеток в $YFeO_3$ и $YCrO_3$ термодинамический потенциал достаточно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{Fe}(F, G) = & \frac{1}{2} AF^2 + \frac{1}{2} D(F \cdot G)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} b_{\alpha} G_{\alpha}^2 + d_1 F_x G_z + \\ & + d_3 F_z G_x - M_0(F \cdot H) + \text{члены 4-го порядка по } G_{\alpha}. \end{aligned} \quad (6)$$

При упрощенном анализе свойств ортоферритов слагаемые 4-го порядка по G_{α} в термодинамическом потенциале (6) обычно опускают. При низких температурах можно также отбросить слагаемое $\frac{1}{2} D(F \cdot G)^2$.

Минимизация выражения (6) по F приводит к термодинамическому потенциалу $\Phi_{Fe}(G)$, зависящему только от ориентации вектора G ; при $H = 0$ он сводится к потенциалу $\Phi_{Fe}^A(G)$, обычно называемому энергией анизотропии. Природа энергии анизотропии в ортоферритах была исследована в работах [19, 24–28].

§ 2. R–Fe-взаимодействие в ортоферритах

В ортоферритах существенны два механизма R–Fe-взаимодействия: обменный и дипольный. Наша основная задача – показать важную роль негейзенберговского обмена в этих магнитоупорядоченных соединениях. Однако, поскольку дипольные R–R- и R–Fe-взаимодействия оказывают определенное влияние на свойства ортоферритов, то в этом параграфе наряду с R–Fe-обменом мы также очень кратко обсудим диполь-дипольное R–Fe-взаимодействие.

Гамильтониан R–Fe-обмена. Мы уже видели в § 4.5, что для пары магнитных ионов $R^{3+}–Fe^{3+}$ гамильтониан обменного взаимодействия через промежуточный ион кислорода O^{2-} можно записать в виде *):

$$\mathcal{H}_{R-Fe} = \sum_{k,q} b_k^q Y_k^q(L) S S_{Fe}. \quad (1)$$

*) С хорошей точностью этот гамильтониан описывает и обменное R–Cr-взаимодействие в ортохромитах, поскольку основным состоянием иона Cr^{3+} в кристаллическом поле является орбитальный синглет.

где L , S — операторы орбитального и спинового моментов редкоземельного иона соответственно, S_{Fe} — спин иона железа, $Y_k^q(L)$ — неприводимые тензорные операторы ранга k (k — четное), $b_k^q = a_k^q B_{LSK}$; обменные параметры a^q зависят от угла связи и расстояний между ионами в "молекуле" $R^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ (рис. 14.2), величины параметров B_{LSK} определяются типом редкоземельного иона (табл. 4.1).

Гамильтониан обменного взаимодействия данного редкоземельного иона с ближайшими к нему ионами железа, т.е. обменный гамильтониан \mathcal{H}_{f-d} для кластера, изображенного на рис. 14.2, является суммой гамильтонианов вида (1) для всех возможных обменных связей $R^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ в кластере. Припишем оператору спина иона Fe^{3+} в (1) один из индексов 1-4 в соответствии с его принадлежностью к одной из 4-х подрешеток и введем вместо спиновых операторов S_{Fe}^i магнитные моменты $M_i = 2\mu_B \langle S_{Fe}^i \rangle$. Тогда результат суммирования можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{f-d} = \mu_B S [A_1(L)F + A_2(L)G + A_3(L)C + A_4(L)A], \quad (2)$$

где $A_i(L)$ — некоторые линейные комбинации операторов $Y_k^q(L)$ с коэффициентами, которые в свою очередь являются линейными комбинациями обменных параметров b_k^q , соответствующих различным обменным связям $R-O-Fe$; множитель μ_B введен для того, чтобы выражение в квадратных скобках имело размерность магнитного поля.

Симметрия окружения редкоземельного иона накладывает ограничения на вид операторов $A_i(L)$ в гамильтониане (2). При отражении в плоскости симметрии, проходящей через редкоземельный ион (симметрия C_s), подрешетки ионов Fe^{3+} меняются местами: $M_1 \leftrightarrow M_2$, $M_3 \leftrightarrow M_4$ (рис. 14.2), поэтому из определения (14.1.3) векторов F, G, A, C следует:

$$\begin{aligned} \sigma_h FS &= FS, & \sigma_h GS &= -GS, \\ \sigma_h CS &= CS, & \sigma_h AS &= -AS, \end{aligned} \quad (3)$$

где σ_h — операция отражения в плоскости симметрии. Гамильтониан (2) должен быть инвариантным относительно этой операции, поэтому

$$\sigma_h A_{1,3}(L) = A_{1,3}(L), \quad \sigma_h A_{2,4}(L) = -A_{2,4}(L). \quad (4)$$

При обычном выборе оси квантования для позиций с C_s -симметрией — вдоль направления, перпендикулярного плоскости симметрии, — в разложении операторов $A_1(L)$ и $A_3(L)$ по неприводимым тензорным операторам

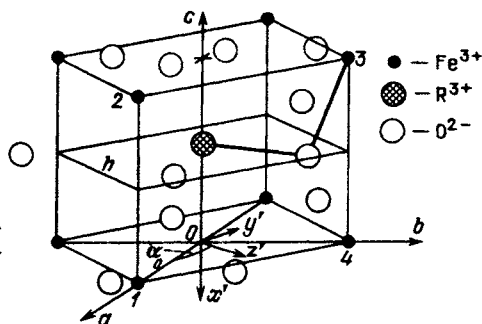


Рис. 14.2. Окружение редкоземельного иона в ортоферритах. Показана одна из сверхобменных связей $R^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$; h — плоскость симметрии

рам $Y_k^q(L)$ будут входить гармоники только с четными q , а в разложения операторов $A_2(L)$ и $A_4(L)$ — гармоники только с нечетными q . Так, первым слагаемым в разложении оператора $A_1(L)$ будет константа a_0 , а разложение оператора $A_2(L)$ начинается с зависящих от L слагаемых

$$\begin{aligned} A_1(L) &= a_0 + a_1 Y_2^0(L) + \dots, \\ A_2(L) &= b_1 Y_2^1(L) + b_2 Y_2^{-1}(L) + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Константа a_0 определяет вклад изотропного обменного взаимодействия в гамильтониан (2); она наибольшая среди всех остальных параметров указанных разложений (в частности, приблизительно на порядок больше величин a_i, b_i в (5)). Тем не менее главную роль в ортоферритах играют "негейзенберговские" параметры b_i в разложении оператора $A_2(L)$. Хотя они и меньше, чем a_0 , но в гамильтониан (2) входят в комбинации с вектором G , и поскольку $G/F \sim 10^2$, им соответствуют значительные обменные поля ($\sim 10^4$ Э). Изотропное обменное поле $H_F = a_0 F$ слабее ($\sim 10^3$ Э).

В операторе $A_1(L)$ разумно, очевидно, учитывать только наибольшее слагаемое a_0 . Введем также новое обозначение $B(L)$ для оператора $A_2(L)$. С учетом этих замечаний в стандартном двухподрешеточном приближении для подсистемы ионов Fe^{3+} обменный гамильтониан (2) принимает вид

$$\mathcal{H}_{f-d} = \mu_B S [a_0 F + B(L)G]. \quad (6)$$

Выражения (2), (6) и свойства симметрии (4) операторов $A_i(L)$ можно, конечно, получить и при непосредственном суммировании гамильтонианов (1) по всем обменным связям R—O—Fe для данного редкоземельного иона. При этом параметры разложений типа (5) выражаются через исходные обменные параметры b_k^q , характеризующие обмен в каждой "молекуле" $R^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$, и геометрические факторы (величины углов), определяющие положение этих "молекул".

Вычисляя матрицу гамильтониана (6) в пространстве двух волновых функций, соответствующих дублету (квазидублету) редкоземельного иона, и разлагая ее по матрицам Паули, получим эффективный спин-гамильтониан для дублета

$$\tilde{\mathcal{H}}_{f-d} = 2\mu_B S'_\alpha (J_{\alpha\beta}^{(1)} F_\beta + J_{\alpha\beta}^{(2)} G_\beta), \quad (7)$$

где

$$\hat{J}^{(1)} = \begin{bmatrix} J_{xx}^{(1)} & \pm J_{xy}^{(1)} & 0 \\ \pm J_{yx}^{(1)} & J_{yy}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & J_{zz}^{(1)} \end{bmatrix}, \quad \hat{J}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & J_{xz}^{(2)} \\ 0 & 0 & \pm J_{yz}^{(2)} \\ J_{zx}^{(2)} & \pm J_{zy}^{(2)} & 0 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

(знаки "±" различают неэквивалентные позиции редкоземельных ионов). Обменные матрицы (8) являются, вообще говоря, несимметричными.

Гамильтониан диполь-дипольного R—Fe-взаимодействия. Этот гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_{f-d}^{\text{дип}} = \mu_B g_J \mathbf{J} \mathbf{H}^{\text{дип}}. \quad (9)$$

Здесь $\mathbf{H}^{\text{дип}}$ — магнитное поле, наводимое в соответствующих позициях редкоземельных ионов магнитными моментами ионов Fe^{3+} , \mathbf{J} — опера-

Таблица 14.4

Параметры дипольного R-Fe-взаимодействия в некоторых редкоземельных ортоферритах

$p_{ij}^{\text{дип}}, \text{Э}$	HoFeO ₃ [24]	TbFeO ₃ [30]	DyFeO ₃ [31]	GdFeO ₃ [32]
$p_{xz}^{\text{дип}}$	-800	-810	-750	-700
$p_{yz}^{\text{дип}}$	2730	2960	3000	2800

тор полного углового момента иона R^{3+} . Поле $H^{\text{дип}}$ определяется известной формулой

$$H^{\text{дип}} = \sum_n r_n^{-3} [M_n - 3r_n(r_n M_n)/r_n^2], \quad (10)$$

где M_n — магнитный момент иона железа, $r_n = r_R - r_{nFe}$, радиус-векторы r_R и r_{nFe} определяют положение редкоземельного иона и ионов железа соответственно; суммирование в (10) ведется по всем узлам (n), занимаемым ионами железа. Поле (10) сильно зависит от ориентации магнитных моментов ионов Fe^{3+} относительно кристаллических осей. Эту зависимость можно установить, используя трансформационные свойства вектора $H^{\text{дип}}$ относительно операций пространственной группы симметрии ортоферритов.

Очевидно, что магнитное поле должно обладать такими же трансформационными свойствами, как и магнитный момент редкоземельного иона, на который оно действует (условие инвариантности гамильтониана (9)). Используя табл. 14.1, можно представить $H^{\text{дип}}$ в виде разложения по нормальным модам F, G, A, C с тензорными коэффициентами. Непосредственные расчеты показывают, что вклад слагаемых с F, A, C пренебрежимо мал, и можно учитывать зависимость $H^{\text{дип}}$ только от ориентации вектора G :

$$H^{\text{дип}} = \hat{p}^{\text{дип}} G, \quad \hat{p}^{\text{дип}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & p_{zx}^{\text{дип}} \\ 0 & 0 & \pm p_{zy}^{\text{дип}} \\ p_{zx}^{\text{дип}} & \pm p_{zy}^{\text{дип}} & 0 \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Значения параметров $p_{\alpha\beta}^{\text{дип}}$ для некоторых ортоферритов приведены в табл. 14.4. Следует отметить, что эти параметры довольно слабо изменяются по ряду ортоферритов.

С учетом (6) и (9) полный гамильтониан R-Fe-взаимодействия в ортоферритах запишется в виде

$$\mathcal{H}_{f-d} = \mu_B S [a_0 F + \hat{B}(L)G], \quad (12)$$

где

$$\hat{B}(L) = B(L)\hat{I} + (g_J/(g_J - 1))\hat{P} \quad (13)$$

(\hat{I} — единичная матрица). Гамильтониан (12) используется ниже при построении термодинамического потенциала ортоферритов.

§ 3. Термодинамический потенциал редкоземельных ортоферритов

В этом параграфе мы покажем, как связаны параметры гамильтониана анизотропного $f-d$ -взаимодействия в редкоземельных ортоферритах с основными термодинамическими характеристиками системы. В этих соединениях изотропное обменное $d-d$ -взаимодействие значительно превышает $f-d$ -обмен; оно определяет температуру Нееля d -подсистемы (T_{N1}) и величины магнитных моментов d -подрешеток. При этом $f-d$ -взаимодействие (наряду с анизотропным $d-d$ -обменом) играет важную роль в формировании анизотропных свойств системы. В частности, с понижением температуры оно дает значительный вклад в слабоферромагнитный момент и энергию анизотропии, определяет механизмы спин-переориентационных фазовых переходов и т.д.

Роль $f-f$ -взаимодействия проявляется только при очень низких температурах ($T \sim T_{N2} < 10$ К). Это взаимодействие мы пока рассматривать не будем.

В широком интервале температур ($T_{N2} < T < T_{N1}$) редкоземельные ионы в ортоферритах находятся в парамагнитном состоянии. Если d - и f -подсистемы находятся в термодинамическом равновесии, то намагниченность редкоземельных ионов однозначно связана (за счет $f-d$ -взаимодействия) с магнитными моментами d -ионов. Поэтому для описания неравновесного состояния всей системы в этом случае достаточно задать магнитные моменты d -подрешеток или соответствующие базисные векторы F, G, C, A (см. (14.1.3)).

Хорошим приближением для построения термодинамического потенциала взаимодействующих f - и d -систем является приближение молекулярного поля (см. гл. 6). В этом приближении операторы спинов d -ионов в гамильтониане $f-d$ -взаимодействия заменяются на их средние значения. Поскольку $d-d$ -взаимодействие существенно превышает $f-d$ -взаимодействие, термодинамический потенциал системы согласно (6.3.15) можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_d - \frac{1}{2} NT \sum_{p=\pm} \ln \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_f^{(p)}), \quad (1)$$

где Φ_d — термодинамический потенциал d -подсистемы, для которого обычно используется выражение (14.1.6)

$$\mathcal{H}_f^{(p)} = \mathcal{H}_{\text{кр}}^{(p)} + \mathcal{H}_{d-f}^{(p)} + \mathcal{H}_Z \quad (2)$$

— одночастичный гамильтониан редкоземельного иона, включающий в себя гамильтонианы взаимодействия этого иона с кристаллическим полем ($\mathcal{H}_{\text{кр}}^{(p)}$), d -подсистемой ($\mathcal{H}_{d-f}^{(p)}$) и внешним магнитным полем (\mathcal{H}_Z) (операторы $\mathcal{H}_{\text{кр}}^{(p)}$, $\mathcal{H}_{d-f}^{(p)}$, \mathcal{H}_Z определяются соответственно выражениями (2.2.4), (14.2.12), (1.3.1)); индекс $p = \pm$ различает две кристаллографически неэквивалентные позиции f -ионов; N — число f -ионов; $\beta = 1/T$.

Для дальнейшей конкретизации термодинамического потенциала (1) необходимо знать спектр редкоземельного иона, определяемый гамильтонианом (2). Точный расчет этого спектра представляет собой сложную задачу, которая может быть решена только численными методами. Однако и в этом случае возникают существенные трудности, связанные с отсут-

вием информации о конкретных значениях параметров гамильтонианов кристаллического поля и анизотропного $f-d$ -взаимодействия.

Задачу можно упростить, принимая во внимание, что наиболее сильным взаимодействием, дающим вклад в $\mathcal{H}_f^{(p)}$, является взаимодействие редкоземельного иона с кристаллическим полем, которое определяет дублетную (квазидублетную) структуру спектра иона*). Расщепления дублетов, обусловленные взаимодействием редкоземельного иона с d -подсистемой и внешним магнитным полем, как правило, невелики по сравнению с расстоянием между дублетами.

Рассмотрим случай достаточно высоких температур и не очень сильных внешних полей, когда расщепление уровней редкоземельного иона в обменном и внешнем полях существенно меньше тепловой энергии (T), и воспользуемся высокотемпературным разложением для термодинамического потенциала (1) по оператору

$$V^{(p)} = \mathcal{H}_{f-d}^{(p)} + \mathcal{H}_Z. \quad (3)$$

Ограничиваясь квадратичными по $V^{(p)}$ слагаемыми, получим (см., например, [13])

$$\Phi = \Phi_d + \Phi_f^0 - 1/2 N (Z_f^0)^{-1} \sum_p \sum_n \exp(-\beta E_n) [|V_{nn}^{(p)}|^2 / 2T + \sum_{m \neq n} |V_{nm}^{(p)}|^2 / (E_m - E_n)], \quad (4)$$

где $\Phi_f^0 = -TN \ln \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H}_{\text{кр}}^{(p)}) = -TN \ln \sum_n \exp(-\beta E_n) = -TN \ln Z_f^0$, $E_n^{(p)} \equiv E_n$, $|n_p\rangle$ — энергетические уровни и волновые функции редкоземельного иона в кристаллическом поле;

$$V_{nm}^{(p)} = \langle n_p | V^{(p)} | m_p \rangle.$$

Первое слагаемое в квадратных скобках в выражении (4) описывает вклад в термодинамический потенциал, связанный с поправками 1-го порядка теории возмущений к энергетическим уровням редкоземельного иона, а второе — с поправками 2-го порядка. Заметим, что формула (4) справедлива при наличии в спектре иона вырожденных или квазивырожденных энергетических уровней (т.е. дублетов для кramerсовских ионов или квазидублетов для некramerсовских ионов).

Подставляя в (4) выражение для $V^{(p)}$ и выделяя слагаемые, включающие произведения различных компонент векторов H , F , G , с учетом конкретной симметрии системы, получим следующее выражение для тер-

*) Взаимодействие с кристаллическим полем обуславливает сильную анизотропию магнитного момента редкоземельных ионов, особенно при низких температурах. Данный важный факт игнорируется в работах Ямагучи [33, 34], где при построении термодинамического потенциала ортоферритов и ортохромитов вообще не учитывается кристаллическое поле, действующее на редкоземельные ионы, и полагается, что их магнитный момент зависит только от температуры и не зависит от ориентации. Отметим также неадекватность используемого в [33, 34] выражения для матрицы плотности при построении термодинамического потенциала в приближении молекулярного поля.

модинамического потенциала *) :

$$\Phi(F, G) = \Phi_d(F, G) - \frac{1}{2} (H + aF) \hat{\chi}_R (H + aF) - (H + aF) \hat{\tau}_R G - \frac{1}{2} G \hat{b}_R G, \quad (5)$$

где $a = a_0(g_J - 1)/g_J$, матрицы $\hat{\chi}_R$ и \hat{b}_R диагональны, а в матрице $\hat{\tau}_R$ отличными от нуля компонентами являются только $\tau_R^{xz} \equiv \tau_1$ и $\tau_R^{zx} \equiv \tau_3$. Величины $\hat{\chi}_R$, \hat{b}_R , $\hat{\tau}_R$ зависят от температуры, параметров гамильтониана f - d -взаимодействия, спектра и волновых функций редкоземельного иона в кристаллическом поле. Конкретные выражения для этих величин будут приведены в конце параграфа, а сейчас проанализируем полученный термодинамический потенциал (5).

С учетом выражения (14.1.3) для $\Phi_{Fe} = \Phi_d$ полный термодинамический потенциал ортоферрита можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi(F, G) = & \frac{1}{2} \sum A_\alpha F_\alpha^2 + \frac{1}{2} D(FG)^2 + \frac{1}{2} \sum \tilde{b}_\alpha G_\alpha^2 - M_0 \sum (1 + \eta_\alpha) F_\alpha H_\alpha + \\ & + d_1 F_x G_z + d_3 F_z G_x - \tau_1 H_x G_z - \tau_3 H_z G_x - \frac{1}{2} \sum \chi_R^\alpha H_\alpha^2 + \\ & + \text{члены 4-го порядка по } G, \end{aligned} \quad (6)$$

где $A_\alpha = A - a^2 \chi_R^\alpha$, $\eta_\alpha = a \chi_R^\alpha / M_0$, $\tilde{b}_\alpha = b_\alpha - b_R^{\alpha\alpha}$, $d_1 = d - \tau_1 a$, $d_3 = -d - \tau_3 a$, $\chi_R^\alpha = \chi_R^{\alpha\alpha}$. Суммирование в (6) производится по $\alpha = x, y, z$.

Из (6) видно, что наличие редкоземельной подсистемы приводит к перенормировке параметров термодинамического потенциала Fe-подсистемы и появлению новых слагаемых. Так, величины $a^2 \chi_R^\alpha$ и $b_R^{\alpha\alpha}$ перенормируют обменную энергию и энергию анизотропии. Величины η_α характеризуют действие на слабоферромагнитный момент Fe-ионов (F) обменного поля со стороны редкоземельных ионов, которое в свою очередь пропорционально внешнему полю. Поэтому действие внешнего поля на F_α усиливается в $1 + \eta_\alpha$ раз.

Появление новых слагаемых типа $\tau_1 H_x G_z$ в термодинамическом потенциале (6), описывающих непосредственное взаимодействие внешнего магнитного поля H с вектором антиферромагнетизма G , обусловлено анизотропной частью R-Fe-взаимодействия. Эти слагаемые связаны с индуцированием внешним полем обменных полей на f -ионах. Индуцируемые обменные поля действуют со стороны редкоземельной подсистемы и являются пространственно-неоднородными в силу наличия неэквивалентных позиций редкоземельных ионов в структуре ортоферрита.

Минимизируя термодинамический потенциал (6) по F с учетом того, что $F \ll G$, получим

$$F_\alpha = (h_\alpha / A_\alpha) - (G_\alpha \bar{A} / A_\alpha) \sum_\beta (h_\beta G_\beta / A_\beta), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Phi(G) = & -\frac{1}{2} \sum (h_\alpha^2 / A_\alpha) + \frac{1}{2} \bar{A} (\sum h_\alpha G_\alpha / A_\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum b_\alpha G_\alpha^2 - \tau_1 H_x G_z - \\ & - \tau_3 H_z G_x - \frac{1}{2} \sum \chi_R^\alpha H_\alpha^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\alpha = x, y, z$;

$$h = \{ M_0(1 + \eta_x) H_x + d_1 G_z, M_0(1 + \eta_y) H_y, M_0(1 + \eta_z) H_z + d_3 G_x \},$$

*) Мы ограничиваемся здесь двухподрешеточным приближением для d -подсистемы (см. выше). Величина Φ_f^j здесь и далее опускается.

$\bar{A} = D(1 + D\Sigma G_\alpha^2/A_\alpha)^{-1}$). Вводя единичный вектор $\nu_\alpha = G_\alpha/G_0$, где $G_0(T)$ — относительная намагниченность Fe-подрешеток, представим (8) в виде

$$\Phi(\nu_\alpha) = \Phi_A(\nu_\alpha) - \frac{1}{2} \Sigma \chi'_1 H_\alpha^2 + \frac{1}{2} \Sigma \Delta \chi^{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta - m_x^0 H_x \nu_x - m_z^0 H_z \nu_x - \nu_x \nu_z \Sigma m'_\alpha H_\alpha \nu_\alpha - \frac{1}{2} \Sigma \chi''_R H_\alpha^2, \quad (9)$$

где

$$\Phi_A(\nu_\alpha) = \frac{1}{2} K_{ac} \nu_z^2 + \frac{1}{2} K_{ab} \nu_y^2 + \frac{1}{4} K_2 \nu_z^4 + \frac{1}{4} K'_2 \nu_y^4 + \frac{1}{2} K''_2 \nu_y^2 \nu_z^2, \quad (10)$$

$$K_{ac} = [\tilde{b}_3 - \tilde{b}_1 - (d_1^2/A_x) + (d_3^2/A_z) + \Delta K] G_0^2, \quad K_{ab} = (\tilde{b}_2 - \tilde{b}_1 + d_3^2/A_z) G_0^2,$$

$$K_2 = K_2^{\text{Fe}} - 2\Delta K G_0^2, \quad K'_2 = (K'_2)^{\text{Fe}}, \quad K''_2 = (K''_2)^{\text{Fe}} - \Delta K G_0^2,$$

$$\Delta K = \bar{A} (d_1/A_x + d_3/A_z)^2;$$

$$\chi_1^\alpha = M_0^2 (1 + \eta_\alpha)^2 / A_\alpha, \quad \Delta \chi^{\alpha\beta} = M_0^2 (1 + \eta_\alpha) (1 + \eta_\beta) \bar{A} / A_\alpha A_\beta,$$

$$m_x^0 = \tau_1 + M_0 (1 + \eta_x) d_1 / A_x, \quad m_z^0 = \tau_3 + M_0 (1 + \eta_z) d_3 / A_z, \quad (11)$$

$$m'_\alpha = -(d_1/A_x + d_3/A_z) M_0 (1 + \eta_\alpha) \bar{A} / A_\alpha.$$

Величина $\Phi_A(\nu)$ в (9) представляет собой эффективную энергию анизотропии, которая определяет равновесную магнитную структуру системы при $H = 0$ и позволяет описать спонтанные ориентационные фазовые переходы, возникающие при смене знака эффективных констант анизотропии K_{ac} , K_{ab} . Параметры m_x^0 , m_z^0 определяют спонтанный (т.е. при $H = 0$) слабоферромагнитный момент соответственно вдоль осей a (фаза $\Gamma_2 (G_z F_x)$) и c (фаза $\Gamma_4 (G_x F_z)$), а m'_α дают вклад в него только в угловых фазах (обычно $|m'_\alpha| \ll |m_{x,z}^0|$).

Величины χ_1^α и $\chi_1^\alpha - \Delta \chi^{\alpha\alpha}$ имеют смысл поперечной и продольной (при $\nu_\alpha = \text{const}$) восприимчивостей Fe-подсистемы (χ_1^{Fe} и $\chi_{\parallel}^{\text{Fe}}$), перенормированных R-Fe-взаимодействием. Интересно отметить, что такая перенормировка восприимчивости эквивалентна появлению эффективного R-R-взаимодействия. Например, в фазе $\Gamma_4 (G_x F_z)$ полная восприимчивость вдоль оси c может быть представлена в виде

$$\chi_z = \chi_1^z + \chi_R^z = \chi_1^{\text{Fe}} + \tilde{\chi}_R^z, \quad (12)$$

где

$$\tilde{\chi}_R^z = \chi_R^z (1 + \epsilon)^2 (1 - a^2 \chi_R^z / A)^{-1},$$

$$\chi_1^{\text{Fe}} = M_0^2 / A, \quad \epsilon = a M_0 / A = a / 2 H_E \sim 10^{-2} \ll 1.$$

Пусть при низких T $\chi_R^z = C_z / (T + \theta_z)$, где θ_z — парамагнитная температура Кюри, обусловленная R-R-взаимодействием. Тогда $\tilde{\chi}_R^z = \tilde{C}_z / (T + \tilde{\theta}_z)$, где $\tilde{\theta}_z = \theta_z - a^2 C_z / A$, $\tilde{C}_z = C_z (1 + \epsilon)^2 \approx C_z$. Таким образом, перенормировка парамагнитной температуры Кюри означает, что

* В случае, когда $|A_\alpha - A_\beta| = a^2 |\chi_R^\alpha - \chi_R^\beta| \ll A_\alpha$ ($\alpha \neq \beta$) (например, при высоких T), зависимость \bar{A} от направления G можно пренебречь и положить $\bar{A} \approx A (1 + A/D)^{-1}$.

изотропный R-Fe-обмен приводит к эффективному R-R-взаимодействию (см. § 14.6).

Термодинамический потенциал (9) служит основой для анализа разнообразных свойств редкоземельных ортоферритов, включая спонтанные и индуцированные полем ориентационные переходы. Коэффициенты термодинамического потенциала являются сложными функциями температуры кристаллического поля, параметров Fe-Fe-, R-Fe- и R-R-взаимодействий. Приведем ниже выражения для величин $\chi_R^{\alpha\alpha}$, $b_R^{\alpha\alpha}$ и $\tau_R^{\alpha\gamma}$, определяющих эти коэффициенты:

$$\chi_R^{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} N g_J^2 \mu_B^2 (Z_f^0)^{-1} \sum_p \sum_n \exp(-\beta E_n) \{ \langle n_p | J_\alpha | n_p \rangle^2 / T + 2 \sum_{m \neq n} | \langle n_p | J_\alpha | m_p \rangle |^2 / (E_m - E_n) \}, \quad (13)$$

$$b_R^{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} N \mu_B^2 (Z_f^0)^{-1} \sum_p \sum_n \exp(-\beta E_n) \{ \langle n_p | (\hat{S}B(L))_\alpha | n_p \rangle^2 / T + 2 \sum_{m \neq n} | \langle n_p | (\hat{S}B(L))_\alpha | m_p \rangle |^2 / (E_m - E_n) \}, \quad (14)$$

$$\tau_R^{\alpha\gamma} = \frac{1}{2} N g_J \mu_B^2 (Z_f^0)^{-1} \sum_p \sum_n \exp(-\beta E_n) \{ \langle n_p | J_\alpha | n_p \rangle \langle n_p | (\hat{S}B(L))_\gamma | n_p \rangle / T + 2 \sum_{m \neq n} \text{Re} (\langle n_p | J_\alpha | m_p \rangle \langle m_p | (\hat{S}B(L))_\gamma | n_p \rangle) / (E_m - E_n) \}, \quad (15)$$

где $\hat{B}(L)$ – орбитальные операторы в гамильтониане (14.2.12) обменного R-Fe-взаимодействия, S и J – операторы спинового и полного углового моментов редкоземельного иона соответственно, $\beta = 1/T$.

Дальнейшая конкретизация коэффициентов (13)–(15) термодинамического потенциала зависит от типа редкоземельного иона и рассматриваемого температурного интервала. У многих редкоземельных ортоферритов основным состоянием редкоземельного иона в кристаллическом поле является дублет или квазидублет, отделенные достаточно большим энергетическим интервалом от возбужденных уровней ($\Delta E \geq 50\text{--}100 \text{ см}^{-1}$). В этом случае при $T < \Delta E$ главный вклад в термодинамический потенциал будет давать основной дублет или квазидублет иона.

Для его нижних энергетических уровней имеем:

$$E_{1,2}^{(p)} = E_{B\Phi}^{(p)} \pm \frac{1}{2} \Delta^{(p)}, \quad (16)$$

где $\Delta^{(p)}$ – расщепление дублета (квазидублета), $E_{B\Phi}^{(p)}$ – сдвиг центра тяжести дублета за счет примешивания волновых функций возбужденных уровней. Величина $E_{B\Phi}^{(p)}$ по смыслу напоминает известный вклад в энергию магнитной системы за счет ванфлековского парамагнетизма. Роль возмущения здесь играет $f-d$ -взаимодействие и внешнее поле. В дальнейшем мы будем называть эту величину ванфлековской.

Расщепление крамерсовского дублета

$$\Delta^{(p)} = 2 \mu_B \{ [g_J q_z (H_z + aF_z) + G_x B_x + G_y B_y]^2 + |g_J q_x^{(p)} (H_x + aF_x) + g_J q_y^{(p)} (H_y + aF_y) + G_z B_z^{(p)}|^2 \}^{1/2}, \quad (17)$$

$$\text{где } q_{x,y} = \langle + | J_{x,y} | - \rangle, \quad q_z = \langle + | J_z | + \rangle, \\ B_{x,y} = \langle + | (\hat{S}\hat{B}(L))_{x,y} | + \rangle, \quad B_z = \langle + | (\hat{S}\hat{B}(L))_z | - \rangle, \quad (18)$$

$|\pm\rangle$ – волновые функции дублета.

Для квазидублета, волновые функции которого относятся к различным представлениям A_1 и A_2 точечной группы C_s , расщепление

$$\Delta^{(p)} = (\Delta_0^2 + 4 |\langle A_1^{(p)} | V^{(p)} | A_2^{(p)} \rangle|^2)^{1/2}, \quad (19)$$

где Δ_0 – расщепление квазидублета в кристаллическом поле,

$$\langle A_1^{(p)} | V^{(p)} | A_2^{(p)} \rangle = \mu_B [g_J q_x^{(p)} (H_x + aF_x) + g_J q_y^{(p)} (H_y + aF_y) + G_z B_z^{(p)}], \quad (20)$$

$$q_{x,y} = \langle A_1 | J_{x,y} | A_2 \rangle, \quad B_z = \langle A_1 | (\hat{S}\hat{B}(L))_z | A_2 \rangle. \quad (21)$$

В формулах (18) и (21) величины q_z , $B_{x,y}$ являются действительными, одинаковыми для позиций \pm , а

$$q_x^{(\pm)} = q'_x \pm i q''_x, \quad q_y^{(\pm)} = \pm q'_y + i q''_y, \quad B_z^{(\pm)} = B'_z \pm i B''_z,$$

где знаки "±" различают неэквивалентные кристаллографические позиции; $q'_x = \text{Re } q_x^{(+)}$, $q''_x = \text{Im } q_x^{(+)}$ и т.д.*).

Если волновые функции квазидублета относятся к одному представлению группы C_s , например A_1 , то его расщепление

$$\Delta^{(p)} = (\Delta_0^2 + 4 |\langle A_1^{(p)} | V^{(p)} | A_1^{(p)'} \rangle|^2)^{1/2}, \quad (22)$$

где

$$\langle A_1^{(p)} | V^{(p)} | A_1^{(p)'} \rangle = \mu_B [g_J q_z^{(p)} (H_z + aF_z) + G_x B_x^{(p)} + G_y B_y^{(p)}], \quad (23)$$

$$q_z^{(p)} = \langle A_1^{(p)} | J_z | A_1^{(p)'} \rangle, \quad B_{x,y}^{(p)} = \langle A_1^{(p)} | (\hat{S}\hat{B}(L))_{x,y} | A_1^{(p)'} \rangle, \quad (24)$$

причем для различных кристаллографических позиций

$$q_z^{(\pm)} = q'_z \pm i q''_z, \quad B_x^{(\pm)} = B'_x \pm i B''_x, \quad B_y^{(\pm)} = \pm B'_y + i B''_y.$$

Если учитывать только основной дублет (квазидублет) редкоземельного иона и примешивание к нему возбужденных состояний, то получим следующие выражения для параметров термодинамического потенциала (5):

$$\chi_R^{\alpha\alpha} = \mu_B^2 g_J^2 |q_\alpha|^2 / T + \chi_{\text{ВФ}}^{\alpha\alpha}, \quad b_R^{\alpha\alpha} = \mu_B^2 |B_\alpha|^2 / T + b_{\text{ВФ}}^{\alpha\alpha}, \\ \tau_R^{xz} = \mu_B^2 g_J \text{Re}(q_x B_z) / T + \tau_{\text{ВФ}}^{xz}, \\ \tau_R^{zx} = \mu_B^2 g_J \text{Re}(q_z B_x) / T + \tau_{\text{ВФ}}^{zx}, \quad (25)$$

где q_α , B_α ($\alpha = x, y, z$) определяются выражениями (18), (21) и (24) для соответствующего основного состояния редкоземельного иона; $\chi_{\text{ВФ}}^{\alpha\alpha}$, $b_{\text{ВФ}}^{\alpha\alpha}$,

* Величина q_α и обменная часть B_α ($\alpha = x, y, z$) связаны соответственно с компонентами g -тензора и обменной матрицей $J_{\alpha\beta}^{(2)\pm}$ в (14.2.8) соотношениями

$$\|g_{\alpha\beta}^{\pm}\| = 2g_J \begin{pmatrix} q'_x & \pm q'_y & 0 \\ \pm q''_x & q''_y & 0 \\ 0 & 0 & q_z \end{pmatrix}, \quad \|J_{\alpha\beta}^{(2)\pm}\| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & B'_z \\ 0 & 0 & \pm B''_z \\ B_x & \pm B_y & 0 \end{pmatrix}.$$

$\tau_{\text{ВФ}}^{\alpha\gamma}$ — "ванфлековские" параметры термодинамического потенциала, обусловленные примешиванием возбужденных состояний к основному. Выражения для этих величин можно получить из формул (13)–(15), ограничиваясь в них слагаемыми с $E_n = 0$ и принимая во внимание конкретный тип волновых функций основного состояния [30, 35, 36].

§ 4. Негейзенберговский $f-d$ -обмен и магнитные свойства редкоземельных ортоферритов и ортохромитов

В этом параграфе мы покажем на некоторых примерах важную роль негейзенберговского (анизотропного) $f-d$ -обмена в формировании магнитных свойств редкоземельных ортоферритов и ортохромитов.

Согласно формуле (14.2.12) гамильтониан взаимодействия редкоземельных ионов и d -ионов включает в себя изотропный $f-d$ -обмен, анизотропный (негейзенберговский) $f-d$ -обмен и диполь-дипольное взаимодействие. Последнее можно рассчитать точно, зная параметры кристаллической решетки и координаты ионов (табл. 14.4).

Для параметров гамильтонианов изотропного и анизотропного $f-d$ -обмена сколько-нибудь надежных теоретических оценок пока нет. Эти параметры можно определить только из эксперимента.

В работах [35–37, 32] для константы изотропного R–Fe-взаимодействия в DyFeO_3 , TbFeO_3 , GdFeO_3 было получено значение $|a| \sim 10^5$ Э, т.е. эффективное поле на ионах R^{3+} за счет изотропного обмена $|aF| \sim 10^3$ Э (поскольку $F \sim 10^{-2}$). Оценка максимального расщепления основного состояния редкоземельного иона за счет изотропного $f-d$ -обмена и дипольного взаимодействия при значениях g -фактора, равных $2 \div 20$ (см. табл. 14.5), дает величину $\Delta \sim 0,5 \div 5$ К.

В табл. 14.6 приведены экспериментальные значения расщеплений основных дублетов или квазидублетов редкоземельных ионов за счет $f-d$ -взаимодействия в некоторых ортоферритах и ортохромитах. Видно, что для ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} расщепления основного состояния в несколько раз превышают расщепления за счет изотропного $f-d$ -обмена и диполь-

Таблица 14.5

Компоненты g -фактора ($g_\alpha = 2g_j |q_\alpha|$) для основных дублетов (квазидублетов) редкоземельных ионов в некоторых ортоферритах и ортохромитах

R^{3+}	RFeO_3			Литература
	g_x	g_y	g_z	
Pr^{3+}				
Nd^{3+}	$2,4 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,2$	[38]
Tb^{3+}	14,1	10,2	0	[39]
Ho^{3+}	$7,15 \pm 0,2$	$15,8 \pm 1$	0	[40]
Er^{3+}			$13,1 \pm 0,4$	[41]
	6		11,5	[42]
Dy^{3+}	10,0	17,3	0	[43]

Таблица 14.5 (окончание)

R ³⁺	RCrO ₃			Литература
	g_x	g_y	g_z	
Pr ³⁺	3,2 ± 0,3	3,0 ± 0,3	0	[44]
Nd ³⁺	2,3 ± 0,3	2,7 ± 0,1	3,3 ± 0,6	[45]
Tb ³⁺	12,2 ± 0,4	13,1 ± 0,4	0	[44]
Ho ³⁺	7,3 ± 0,3	15,7 ± 0,4	0	[46]
Er ³⁺	5,9 ± 0,6		11,3 ± 0,3	[47]

Таблица 14.6

Расщепления основных дублетов (квазидублетов) редкоземельных ионов в некоторых ортоферритах и ортохромитах

R ³⁺	RFeO ₃				Литература
	Δ_0, K	$\Delta F(\Gamma_i), \text{K}$			
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	
Nd ³⁺			1,6 ± 0,2 (T = 0 K)		[38]
Tb ³⁺	< 1	0	3,8	0	[30, 37]
Ho ³⁺	4,6 ± 0,4	0	9,8 ± 0,6	0	[40]
Er ³⁺		9,2 ± 0,6			[41]

Таблица 14.6 (окончание)

R ³⁺	RCrO ₃				Литература
	Δ_0, K	$\Delta E(\Gamma_i), \text{K}$			
		Γ_1	Γ_2	Γ_4	
Pr ³⁺	55 ± 5	0	17,8 ± 0,5	0	[44]
Nd ³⁺		25,2 ± 0,3	23,6 ± 0,4		[45]
Tb ³⁺	14 ± 1,5	0	1,8 ± 0,1	0	[44]
Ho ³⁺	4 ± 2	0	14,7 ± 0,2	0	[46]
Er ³⁺		9,6 ± 0,6 (T = 0 K)	6,4 ± 0,6 (T = 0 K)	8,9 ± 0,6 (T = 0 K)	[47]

Δ_0 — щель между двумя синглетами в квазидублете, определяемая кристаллическим полем, $\Delta E(\Gamma_i)$ — расщепление основного дублета (квазидублета) за счет R-Fe- или R-Cr-взаимодействия в магнитной конфигурации Γ_i .

ного взаимодействия. Это указывает на то, что главный вклад в расщепление основного состояния редкоземельных ионов дает анизотропный (негейзенберговский) $f-d$ -обмен. Наиболее ярко данный вывод подтверждается для ортохромитов эрбия и неодима. В антиферромагнитной фазе $\Gamma_1 (G_y)$ наблюдаемые расщепления основных дублетов ионов Er^{3+} и Nd^{3+} за счет $f-d$ -взаимодействия составляют соответственно 9,6 К [47] и 25,2 К [45], в то время как дипольный вклад в это расщепление не превышает 1,5 К и 0,5 К соответственно (изотропный $f-d$ -обмен в фазе Γ_1 вклада в расщепление не дает).

Абсолютная величина расщепления основного состояния редкоземельного иона в данной фазе определяет степень его поляризации при низких температурах и, следовательно, вклад R-подсистемы в слабоферромагнитный момент кристалла. С другой стороны, такая характеристика системы, как энергия анизотропии, связана с различием расщеплений основного состояния в различных фазах.

На рис. 14.3 показаны температурные зависимости расщепления $\Delta(T)$ основных дублетов ионов Nd^{3+} и Er^{3+} в ортохромитах, полученные из оптических спектров поглощения [45, 47]. Скачки на зависимостях $\Delta(T)$ при температурах фазовых переходов $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$ в NbGrO_3 ($T_R = 35$ К) и $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ в ErCrO_3 ($T_R = 9,3$ К) свидетельствуют об анизотропии расщепления основного дублета редкоземельного иона, которая в данном случае ответственна за соответствующие фазовые переходы.

При переходе $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$ в NdCrO_3 разность расщеплений в фазах Γ_1 и Γ_2

$$\delta_{12} = \Delta(\Gamma_1) - \Delta(\Gamma_2) = 2\mu_B [|g_J q_z P_{zy}^{\text{дип}} + B_y^{\text{об}}| - |g_J q_x (aF_x + P_{xz}^{\text{дип}}) + g_J q_y P_{yz}^{\text{дип}} + B_z^{\text{об}}|] \quad (1)$$

составляет величину ~ 2 К (рис. 14.3). Согласно (1) изотропный обмен $\text{Nd}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ и дипольное взаимодействие не могут обеспечить такую величину δ_{12} . Отсюда следует, что анизотропия расщепления основного дублета иона Nd^{3+} , ответственная за переход $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$, связана с анизотропной негейзенберговской частью $f-d$ -обмена (слагаемые $B_y^{\text{об}}$ и $B_z^{\text{об}}$ в (1)).

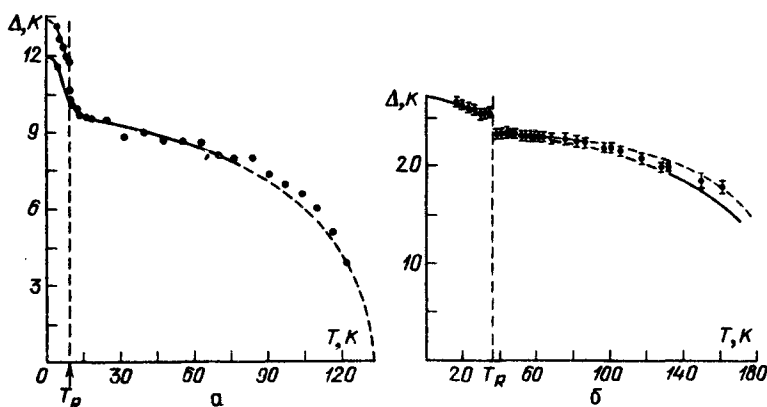


Рис. 14.3. Расщепления основных дублетов ионов Er^{3+} [47] (а) и Nd^{3+} [45] (б) в ортохромитах

Таблица 14.7

Ванфлековские параметры изинговских ортоферритов $DyFeO_3$ и $TbFeO_3$

Параметр ^{a)}	$DyFeO_3$		$TbFeO_3$	
	Значение	Литература	Значение	Литература
$\chi_{ВФ}^{zz}$, см ³ /г	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[49]	$1,0 \cdot 10^{-4}$	[37, 39]
m_z^0 , Гс · см ³ /г	3,5	[49]	2,6	[37, 39]
m_z^{Fe} , Гс · см ³ /г	1	[16]	1	[16]
$H_{эф}^z$, кЭ	9		16	

^{a)} Значения $\chi_{ВФ}^{zz}$ и m_z^0 приведены для $T = 4,2$ К.

Подобная ситуация имеет место и в других ортохромитах и ортоферритах: $ErCrO_3$, $ErFeO_3$, $HoFeO_3$. На важную роль анизотропии R–Fe-взаимодействия, ответственной за переориентацию $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ в $ErFeO_3$, было указано, например, в работе [48]. Отмечалось, что изотропный R–Fe-обмен не может привести к переходу $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ в $ErFeO_3$, так как этот обмен стабилизирует фазу Γ_4 в силу того, что $\chi_{zz}^{Er} > \chi_{xx}^{Er}$.

Своеобразное проявление негейзенберговского R–Fe-обмена имеет место в изинговских ортоферритах $DyFeO_3$ и $TbFeO_3$. В этих ортоферритах изинговские оси ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} лежат в ab -плоскости кристалла и ориентированы под углами соответственно $\pm 60^\circ$ и $\pm 36^\circ$ к a -оси [43, 39]. Поэтому основной дублет Dy^{3+} и квазидублет Tb^{3+} не дают вклада в восприимчивость χ_z и намагниченность m_z вдоль c -оси кристалла. Однако величины последних не могут быть объяснены, если учитывать только намагниченность Fe^{3+} -ионов.

В работах [36, 30] показана важная роль примешивания возбужденных состояний ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} к основному для объяснения значений χ_{zz} и m_z , наблюдаемых в $DyFeO_3$ и $TbFeO_3$. Величину слабоферромагнитного момента $DyFeO_3$ и $TbFeO_3$ в фазе Γ_4 ($G_x F_z$) с учетом ванфлековского вклада можно представить в виде

$$m_z^0 = m_z^{Fe} + \chi_{ВФ}^{zz} aF_z + \tau_{ВФ}^{zx} \equiv m_z^{Fe} + \chi_{ВФ}^{zz} H_{эф}^z, \quad (2)$$

где

$$H_{эф}^z = aF_z + P_{zx}^{дип} + (\tau_{ВФ}^{zx})_{об} / \chi_{ВФ}^{zz} -$$

эффективное поле, поляризующее редкоземельные ионы вдоль c -оси, вклад в которое дают изотропный и анизотропный R–Fe-обмен (слагаемые aF_z и $(\tau_{ВФ}^{zx})_{об} / \chi_{ВФ}^{zz}$ соответственно) и дипольное взаимодействие.

В табл. 14.7 приведены экспериментальные значения $\chi_{ВФ}^{zz}$, m_z^0 , m_z^{Fe} и вычисленные значения $H_{эф}^z$. Вклад в $H_{эф}^z$, обусловленный изотропным обменным и дипольным R–Fe-взаимодействием, составляет $|aF_z| \sim \sim |P_{zx}^{дип}| \sim 1$ кЭ, что примерно на порядок меньше наблюдаемых значений $H_{эф}^z$. Отсюда следует, что основной вклад в $H_{эф}^z$ дает анизотропный (негейзенберговский) R–Fe-обмен. Он же дает значительный вклад в энергию

анизотропии системы. Так, в TbFeO_3 величина ванфлековского вклада в константу анизотропии в ac -плоскости $K_{ac}^{\text{ВФ}} = b_{\text{ВФ}}^{xx} - b_{\text{ВФ}}^{zz}$ составляет $\sim 20\%$ от K_{ac}^{Fe} [30], а в DyFeO_3 отрицательный ванфлековский вклад в константу анизотропии в ab -плоскости $K_{ab}^{\text{Fe}} - (b_{\text{ВФ}}^{yy} - b_{\text{ВФ}}^{xx})$ приводит к спиновой переориентации в антиферромагнитную фазу $\Gamma_4 (G_x F_z) \rightarrow \Gamma_1 (G_y)$ [35, 36, 29].

Таким образом, рассмотренные примеры показывают важную роль негейзенберговского обменного $f-d$ -взаимодействия в формировании магнитных свойств редкоземельных ортоферритов и ортохромитов.

§ 5. Анизотропия $f-d$ -взаимодействия и магнитные свойства GdFeO_3 и GdCrO_3

В этом параграфе мы рассмотрим роль анизотропии Gd-Fe и Gd-Cr обменных взаимодействий в формировании магнитных свойств ортоферрита и ортохромита гадолиния. Этот вопрос является принципиальным для физики магнитных явлений. Дело в том, что свободные ионы Gd^{3+} и Fe^{3+} находятся в S -состоянии, а основным состоянием иона Cr^{3+} в кристаллическом поле является орбитальный синглет, и поэтому гамильтонианы Gd-Fe и Gd-Cr сверхобменных взаимодействий обычно представляют в гейзенберговской форме, т.е. считают обмен изотропным (см. гл. 4). Такой гейзенберговский гамильтониан использовался, например, при анализе магнитных свойств GdFeO_3 [50].

Однако дальнейшие исследования показали, что предположение о таком характере $f-d$ -взаимодействий в GdFeO_3 [32] и GdCrO_3 [6, 51–53] находится в явном противоречии с опытными данными.

Согласно [50, 54] при всех температурах $T < T_{N1} = 650 \text{ K}$ GdFeO_3 обладает магнитной конфигурацией $\Gamma_4 (G_x F_z)$. Слабоферромагнитный момент вдоль c -оси имеет точку компенсации ($T_K = 3,4 \text{ K}$) [50], а для слабоферромагнитного момента вдоль a -оси она отсутствует, что уже свидетельствует об анизотропии Gd-Fe -взаимодействия [32]. Ортохромит гадолиния при $T < T_{N1} = 170 \text{ K}$ находится в состоянии $\Gamma_4 (G_x F_z)$ [55, 56]. Имеется точка компенсации слабоферромагнитного момента $m_c(T)$ при $T_K = 143 \text{ K}$ [6]. С понижением температуры в GdCrO_3 происходит спонтанный ориентационный переход $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ при $T_R = 6,5 \text{ K}$, механизм которого связывается с анизотропным характером Gd-Cr -взаимодействия [51].

Анализ экспериментальных результатов показал [32, 53], что гамильтониан Gd-Fe(Cr) -взаимодействия в ортоферрите (ортохромите) гадолиния включает в себя не только обычные слагаемые – изотропный (гейзенберговский) обмен и дипольные взаимодействия, но и анизотропные (симметричные и антисимметричные) обменные взаимодействия.

Для описания Gd-Fe(Cr) -взаимодействия в [32, 53] использовался гамильтониан

$$\mathcal{H}_{\text{Gd-Fe}}^{\pm} = \mu_B g_J J_{\text{Gd}} [aF + \hat{P}^{\pm} G], \quad (1)$$

где J_{Gd} – оператор полного момента иона Gd^{3+} , a – константа изотропного

Gd-Fe-обмена,

$$\hat{p}^{\pm} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & p_{xz} \\ 0 & 0 & \pm p_{yz} \\ p_{zx} & \pm p_{zy} & 0 \end{vmatrix} \quad (2)$$

– матрица анизотропного Gd-Fe-взаимодействия. Знаки "±" относятся к различным кристаллографически неэквивалентным позициям. Дипольный вклад в $p_{\alpha\beta}$ вычисляется точно (табл. 14.4). Обменный же вклад в параметры гамильтониана (1) определялся из сопоставления эксперимента и

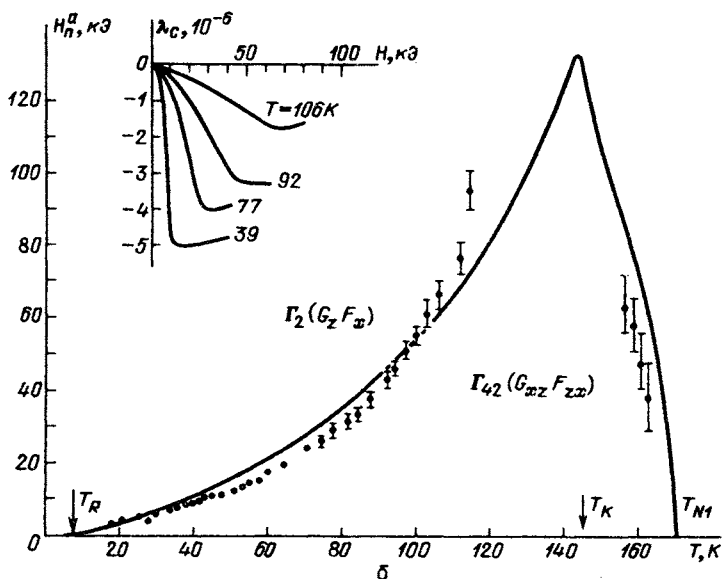
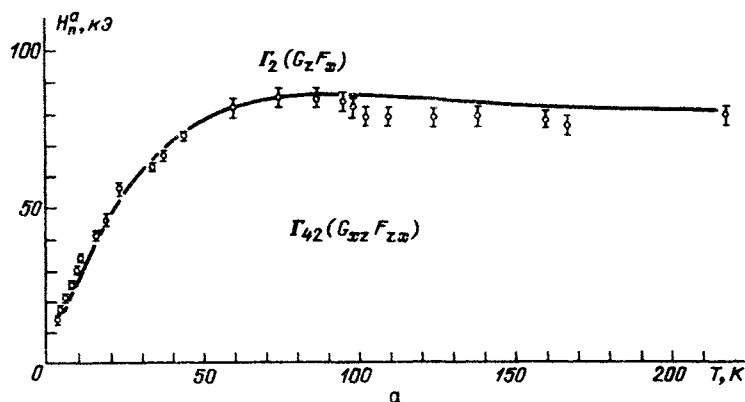


Рис. 14.4. Температурная зависимость порогового поля вдоль a -оси кристалла: a – $GdFeO_3$ [32], b – $GdCrO_3$ [53]; сплошная линия – теория, точки – эксперимент. На вставке рис. b показаны изотермические зависимости магнитострикции от напряженности поля, из которых были определены пороговые поля

Таблица 14.8

Параметры матрицы \hat{P} гамильтонианов анизотропного Gd - Fe- и Gd - Cr-взаимодействия в GdFeO_3 и GdCrO_3

Параметры, кЭ	GdFeO_3		GdCrO_3	
	$d > 0$	$d < 0$	$d > 0$	$d < 0$
$p_{xz} = p_{xz}^{\text{дип}} + p_{xz}^{\text{об}}$	2,9	- 2,9	-(2,9 ÷ 3,2)	(2,9 ÷ 3,2)
$p_{xz}^{\text{об}}$	3,6	- 2,2	-(2,5 ÷ 2,8)	(3,3 ÷ 3,6)
$p_{zx} = p_{zx}^{\text{дип}} + p_{zx}^{\text{об}}$	- 1,7	1,7	(2,9 ÷ 3,2)	-(2,9 ÷ 3,2)
$p_{zx}^{\text{об}}$	- 1	2,4	(3,3 ÷ 3,6)	-(2,5 ÷ 2,8)
$p_c = (p_{xz} + p_{zx})/2$	0,6	- 0,6	≈ 0	≈ 0
$p_{ac} = (p_{xz} - p_{zx})/2$	2,3	- 2,3	-(2,9 ÷ 3,2)	(2,9 ÷ 3,2)
$p_c^{\text{об}} = p_c - p_{xz}^{\text{дип}}$	1,3	0,1	0,4	0,4
$p_{yz} = p_{yz}^{\text{дип}} + p_{yz}^{\text{об}} *$	3,7	- 3,7	(3,1 ÷ 3,9)	-(3,1 ÷ 3,9)
$p_{yz}^{\text{об}}$	0,9	- 6,5	(1,4 ÷ 2,2)	-(4,8 ÷ 5,6)
$p_{xz}^{\text{дип}} = p_{zx}^{\text{дип}}$	- 0,7	- 0,7	- 0,4	- 0,4
$p_{yz}^{\text{дип}} = p_{zy}^{\text{дип}}$	2,8	2,8	1,7	1,7

Указаны дипольный и обменный вклады в параметры, а также симметричная и антисимметричная части параметров p_{xz} и p_{zx} при двух возможных знаках константы Дзялошинского d .

*) Здесь различные знаки величины p_{yz} не связаны со знаком константы d .

теории, дающей зависимость измеряемых характеристик GdFeO_3 и GdCrO_3 от обменных параметров.

Зависимость коэффициентов термодинамического потенциала (14.3.9) от температуры и параметров магнитных (обменных) взаимодействий приведена в [32, 53]. Эти параметры определялись из условия наилучшего согласия экспериментальных и теоретических фазовых $H_n^a - T$ -диаграмм, кривых вращающих моментов и других величин. На рис. 14.4 в качестве примера показаны теоретические и экспериментальные кривые температурной зависимости порогового поля H_n^a , индуцирующего переход в фазу Γ_2 для GdFeO_3 и GdCrO_3 .

Определенные таким образом параметры гамильтониана (1) $Gd - Fe(Cr)$ -взаимодействия имеют значения: $a = - (130 - 200)$ кЭ для $GdFeO_3$ и $a = - (115 - 150)$ кЭ для $GdCrO_3$. Элементы матрицы P приведены в табл. 14.8. Видно, что основной вклад в p_{xz} и p_{zx} дает антисимметричный обмен. Отметим также, что вклад в эффективное поле на ионах Gd^{3+} от изотропной части $Gd - Fe(Cr)$ -обмена (aF) и анизотропной ($\hat{P}G$) одного порядка.

Таким образом, анализ магнитных свойств $GdFeO_3$ и $GdCrO_3$ показывает, что в этих соединениях наряду с изотропным $Gd - Fe(Cr)$ -обменом и дипольным взаимодействием важную роль играет анизотропное обменное взаимодействие $Gd - Fe(Cr)$, несмотря на S -тип взаимодействующих ионов. Это означает, что в микроскопической теории обменного $Gd - Fe(Cr)$ -взаимодействия нужно принимать во внимание не только основные S -состояния ионов Gd^{3+} и Fe^{3+} (Cr^{3+}), но и их возбужденные состояния с отличным от нуля орбитальным моментом.

§ 6. Влияние $f - d$ -взаимодействия на низкотемпературные свойства редкоземельных ортоферритов и ортохромитов

В области самых низких температур ($T < 3 - 4$ К) во многих редкоземельных ортоферритах и ортохромитах наблюдается антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов редкоземельных ионов за счет $f - f$ -взаимодействия. На характер этого упорядочения в ряде случаев заметное влияние оказывает d -подсистема, которая создает на редкоземельных ионах дополнительные эффективные поля.

При низких температурах для описания R -подсистемы достаточно учитывать только основной дублет или квазидублет иона R^{3+} . Эффективный спин-гамильтониан для взаимодействия редкоземельного иона с внешним магнитным полем и $f - d$ -взаимодействия определяются в этом случае выражениями вида (3.2.4), (3.3.5), (14.2.7), а расщепление дублета или квазидублета за счет этих взаимодействий — выражениями (14.3.17) и (14.3.19).

Будем характеризовать состояние R -подсистемы средними значениями матриц Паули $\langle \hat{\sigma}_{i\alpha} \rangle = \sigma_{i\alpha}$ ($i = 1 - 4$, $\alpha = x, y, z$), которые связаны с магнитными моментами m_i редкоземельных ионов (i — индекс подрешетки) соотношениями $m_{i\beta} = \frac{1}{2} \mu_B \sigma_{i\alpha} g_{\alpha\beta}^{\pm}$, где \hat{g}^{\pm} — g -тензор (знаки "±" относятся соответственно к $i = 1, 2$ и $i = 3, 4$).

Используя подход, изложенный в §§ 6.2, 6.3, 9.1, термодинамический потенциал неравновесного состояния системы можно представить в виде

$$\Phi(F_{\alpha}, G_{\alpha}, \sigma_{i\alpha}) = \Phi_d(F_{\alpha}, G_{\alpha}) + \langle \mathcal{H}_{f-d} \rangle + \langle \mathcal{H}_Z \rangle + \langle \mathcal{H}_{f-f} \rangle - \frac{1}{4} NT \sum_{i=1}^4 S(\sigma_i), \quad (1)$$

где N — число f -ионов, $S(\sigma_i)$ — энтропия, определяемая в (9.1.13), $\langle \mathcal{H}_{f-f} \rangle$, $\langle \mathcal{H}_{f-d} \rangle$ и $\langle \mathcal{H}_Z \rangle$ — усредненные эффективные гамильтонианы соответственно $f - f$, $f - d$ -взаимодействий и взаимодействия R -подсистемы с внешним полем;

$$\langle \mathcal{H}_{f-f} \rangle = - \frac{1}{2} N \sum \sigma_{i\alpha} T_{ij}^{\alpha\beta} \sigma_{j\beta}, \quad (2)$$

$T_{ij}^{\alpha\beta}$ — компоненты матрицы $R - R$ -взаимодействия, $i, j = 1 - 4$; $\alpha, \beta = x, y, z$.

Для крамерсовских ионов (дублет)

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{f-d} + \mathcal{H}_Z \rangle = & -N \{ f_x [\mu_x (H_x + aF_x) + B'_z G_z] + f_y \mu_y (H_y + aF_y) + \\ & + f_z [\mu_z (H_z + aF_z) + B_x G_x] + c_x \mu_{xy} (H_y + aF_y) + \\ & + c_y [\mu_{yx} (H_x + aF_x) + B'_z G_z] + c_z B_y G_y \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $f_\alpha, c_\alpha = (\sigma_{1\alpha} + \sigma_{2\alpha} \pm \sigma_{3\alpha} \pm \sigma_{4\alpha})/4$, $\mu_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \mu_B g_{\alpha\beta}^+$, $\mu_\alpha = \mu_{\alpha\alpha}$, a — константа изотропного $f-d$ -обмена, B_α — параметры анизотропного $f-d$ -взаимодействия (см. (14.3.18)).

Для некрамерсовских ионов, основным состоянием которых является квазидублет с волновыми функциями, относящимися к различным представлениям группы C_s , термодинамический потенциал определяется выражением (9.7.1), в котором нужно произвести замену $H_{x,y} \rightarrow H_{x,y} + aF_{x,y}$.

Минимизируя термодинамический потенциал $\Phi(F_\alpha, G_\alpha, \sigma_{i\alpha})$ по F_α , получим

$$F = \chi_1 [h - G(hG)], \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Phi(G_\alpha, \sigma_{i\alpha}) = & -\frac{1}{2} \chi_1 [h^2 - (hG)^2] + \\ & + \frac{1}{2} \sum b_\alpha G_\alpha^2 - N [f_x (\mu_x H_x + B'_z G_z) + f_y \mu_y H_y + f_z (\mu_z H_z + B_x G_x) + \\ & + c_x \mu_{xy} H_y + c_y (\mu_{yx} H_x + B'_z G_z) + c_z B_y G_y] + \langle \mathcal{H}_{f-f} \rangle - \frac{1}{4} NT \sum_{i=1}^4 S(\sigma_i), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$h(H_\alpha, G_\alpha, \sigma_{i\alpha}) = \begin{cases} H_x + H_D G_z + \tilde{\mu}_x a f_x + \tilde{\mu}_{yx} a c_y, \\ H_y + \tilde{\mu}_y a f_y + \tilde{\mu}_{xy} a c_x, \\ H_z - H_D G_x + \tilde{\mu}_z a f_z, \end{cases} \quad (6)$$

$$\chi_1 = M_0^2/A, \quad H_D = d/M_0, \quad \tilde{\mu}_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta} N/M_0.$$

Термодинамический потенциал (5) может служить основой для исследования низкотемпературных свойств редкоземельных ортоферритов и ортохромитов, в частности спонтанных и индуцируемых полем фазовых переходов в этих материалах. Непосредственно из (5) следуют качественные выводы относительно влияния d -подсистемы на характер поведения R -подсистемы при низких температурах.

В выражении (5) имеется два типа слагаемых, обусловленных $f-d$ -взаимодействием: билинейные и биквадратичные по $\sigma_{i\alpha}$ и G_α . С билинейными слагаемыми связаны эффективные поля на редкоземельных ионах, которые могут приводить к существенному понижению температуры антиферромагнитного упорядочения этих ионов (или вообще к подавлению перехода в упорядоченное состояние), если последнее происходит по представлениям $\Gamma_5 - \Gamma_8$ группы D_{2h}^{16} . Представления $\Gamma_5 - \Gamma_8$ не совместимы ни с одним из представлений, соответствующих магнитным структурам ионов Fe^{3+} (см. табл. 14.1). Такая ситуация реализуется в $TbFeO_3$, $GdCrO_3$, $DyCrO_3$, где смещение температуры упорядочения T_N составляет 15 — 20% [30], 35% и 40% [6] соответственно от ее значения в ортоалюминатах (см., напри-

мер, [58]). Отметим, что в TbFeO_3 антиферромагнитное упорядочение в Tb-подсистеме вызывает ориентационный переход $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ в Fe-подсистеме [30].

Если же антиферромагнитное упорядочение редкоземельных ионов происходит по представлению Γ_1 , которым может описываться и магнитная структура Fe-подсистемы (как, например, в ErFeO_3), то $f-d$ -взаимодействие, напротив, способствует такому упорядочению [59, 60].

Биквадратичные по $\sigma_{i\alpha}$ и G_α слагаемые (возникающие за счет члена $(\hbar G)^2$) фактически приводят к перенормировке некоторых констант $f-f$ -взаимодействия, зависящей от состояния d -подсистемы. Например, в фазе $\Gamma_4(G_x F_z)$ появляется слагаемое $-\frac{1}{2} \chi_\perp a^2 \tilde{\mu}_z^2 f_z^2$, которое способствует ферромагнитному упорядочению по оси c . В парамагнитной области, как уже отмечалось в § 14.3, такие слагаемые приводят к перенормировке парамагнитной температуры Кюри θ : $\tilde{\theta}_z = \theta_z - \chi_\perp a^2 \tilde{\mu}_z^2 (J_{\text{эф}} + 1)(3J_{\text{эф}} N)^{-1}$, где $J_{\text{эф}} = 1/2$ для дублета и $J_{\text{эф}} = 7/2$ для Gd^{3+} . В случае GdFeO_3 , где $\chi_\perp^{\text{Fe}} = 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, $a = -180 \text{ кЭ}$ [32], такая перенормировка составляет $\tilde{\theta} - \theta \approx -1 \text{ К}$, а в GdCrO_3 , где $\chi_\perp^{\text{Cr}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, $a = -(110 - 150) \text{ кЭ}$ [53], получаем $\tilde{\theta} - \theta = -(1,5 - 3) \text{ К}$.

В области низких температур, когда R-подсистема антиферромагнитно упорядочена, перенормировка $f-f$ -взаимодействия за счет $f-d$ -обмена может оказывать влияние на поведение системы в поле, например, при метамагнитных переходах [61].

Вопрос об эффективном $f-f$ -взаимодействии через d -подсистему более подробно рассматривался в [62].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. *Freeman A.J., Watson R.E.* – Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 2058.
2. *Slater J.C.* Quantum Theory of Atomic Structure. – N.Y., 1960, v. I, II.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. – М.: Наука, 1975.
4. *Dieke G.H.* Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. – N.Y., 1967.
5. *Джэдд Б.* – В сб.: Вторичное квантование и атомная спектроскопия: Пер. с англ./Под ред. В.В. Толмачева. – М.: Мир, 1979, с. 70.
6. *Джэдд Б., Вайборн Б.* Теория сложных атомных спектров.: Пер. с англ./Под ред. В.В. Толмачева. – М.: Мир, 1973.
7. *Herpin A.* Theorie du magnetism. Presses Universitaires de France. – Paris, 1968.

К главе 2

1. *Абрагам А., Блيني Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: Пер. с англ./Под ред. С.А. Альтшулера и Г.В. Скродского. – М.: Мир, 1967.
2. *Альтшулер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – 2-е изд. – М.: Наука, 1972.
3. *Stewens K.W.H.* – Proc. Phys. Soc. Ams., 1952, v. A65, p. 209.
4. *Newman D.J.* – Adv. Phys., 1971, v. 20, p. 197.
5. *Kramers H.A.* – Proc. Acad. Sci. Ams., 1930, v. 33, p. 959.
6. *Jahn H.A., Teller E.* – Proc. Roy. Soc., 1937, v. A161, p. 220.
7. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов: Пер. с англ./Под ред. М.Е. Дяткиной. – М.: Мир, 1964.
8. *Матвеев В.М.* Автореферат канд. дис. – М.: Изд-во МГУ, 1978.
9. *Walling T.C., White R.L.* – Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 4748.
10. *Malozemoff A.P., White R.L.* – Sol. St. Comm., 1970, v. 8, p. 665.
11. *Hog J., Touborg P.* – Phys. Rev., 1974, v. 11, p. 520.
12. *Hog J., Touborg P.* – Phys. Rev., 1973, v. 9, p. 2920.
13. *Lea K.R., Leask M.J.M., Wolf W.P.* – J. Phys. Chem. Sol. 1962, v. 23, p. 1381.
14. *Bradbury M.I., Newman D.J.* – Chem. Phys. Lett., 1967, v. 1, p. 44.
15. *Schuchert H., Hüfner S., Faulhaber R.* – Z. Phys., 1969, v. 220, p. 280.
16. *Newman D.J., Stedman G.E.* – J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3013.
17. *Nekvasil V.* – Czech. J. Phys., 1979, v. B29, p. 785.
18. *Nekvasil V.* – Phys. Stat. Sol. 1978, v. 87b, p. 317.

К главе 3

1. *Penny W.G., Schlap R.* – Phys. Rev., 1932, v. 41, p. 194.
2. *Koster G.F.* – Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 227.
3. *Черепанов В.И.* – В сб.: Квантовая теория магнитных и электрических явлений в твердых телах/Отв. ред. Л.Я. Кобелев. – Свердловск: Изд-во Уральского государственного университета, 1969, вып. 5 (сер. физ.), с. 16.
4. *Hog J., Touborg P.* – Phys. Rev., 1974, v. 11, p. 520.
5. *Абрагам А., Блيني Б.* – Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: Пер. с англ./Под ред. С.А. Альтшулера и Г.В. Скродского. – М.: Мир, 1967.
6. *Griffiths J.S.* – Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 316.

К главе 4

1. Heitler W., London F. — L. Phys., 1927, v. 44, p. 455.
2. Heisenberg W. — L. Phys., 1928, v. 49, p. 619.
3. Dirac P.A.M. Proc. Roy. Soc., 1929, v. A123, p. 714.
4. Van Vleck J.H. The theory of electric and magnetic susceptibilities. — Oxford, 1932.
5. Уайт Р.М. Квантовая теория магнетизма: Пер. с англ./Под ред. А.С. Боровика-Романова, Л.П. Питаевского. — М.: Мир, 1972.
6. Маттис Д. Теория магнетизма: Пер. с англ./Под ред. И.М. Лифшица, М.И. Каганова. — М.: Мир, 1967.
7. Дирак Р.А.М. Принципы квантовой механики: Пер. с англ. — М.: Физматгиз, 1960.
8. Herring C. — In: Magnetism/Eds. G.T. Rado and H. Shul. — N.Y.: Academic Press, 1966, v. 2B, p. 1.
9. Van Vleck J.H. — Revista de Matematica y Fisica Teorica, 1962, v. 14, p. 189.
10. Schrodinger E. — Proc. Roy. Irish Acad., 1941, v. 47, p. 39.
11. Kramers H.A. — Physica, 1934, v. 1, p. 182.
12. Anderson P.W. — Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 350.
13. Anderson P.W. — Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 2.
14. Anderson P.W. — In: Solid State Physics/Eds F. Seitz and D. Turnbull. — N.Y.: Academic Press, 1963, v. 14, p. 99.
15. Вонсовский С.В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971.
16. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь: Пер. с англ./Под ред. Б.Е. Левина, С.С. Горелина. — М.: Металлургия, 1968.
17. Goodenough J.V. — Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 564.
18. Kanamori J. — Phys. Chem. Sol., 1959, v. 10, p. 87.
19. Van Vleck J.H. — Phys. Rev., 1937, v. 52, p. 1178.
20. Van Vleck J.H. — J. Phys. Radium, 1951, v. 12, p. 262.
21. Wolf W.P. — Proc. Phys. Soc. 1959, v. 74, p. 665.
22. Wickershen N.A., White R.L. — Phys. Rev. Letters, 1960, v. 4, p. 129.
23. Levy P.M. — Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 176.
24. Levy P.M. — In: Magnetic Oxides/Ed. D.J. Gcark, 1975, p. 181.
25. Дзялошинский И.Е. — ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 1454.
26. Moria T. — Phys. Rev. Lett., 1960, v. 4, p. 228; Phys. Rev., 1960, v. 117, p. 635; v. 120, p. 91.
27. Moria T. — In: Magnetism/Eds. G.T. Rado and H. Shul. — N.Y.: Academic Press, 1963, v. 1, p. 86.
28. Кугель Н.И., Хомский Д.И. — УФН, 1982, т. 136, с. 621.
29. Copland G.M., Levy P.M. — Phys. Rev., 1970, v. B1, p. 3043.
30. Джадд Б. — В сб.: Вторичное квантование и атомная спектроскопия: Пер. с англ./ Под ред. В.В. Толмачева. — М.: Мир, 1979, с. 70.
31. Джадд Б., Вайборн Б. Теория сложных атомных спектров: Пер. с англ./ Под ред. В.В. Толмачева. — М.: Мир, 1973.
32. Нагаев Э.Л. — УФН, 1982, т. 136, с. 61.

К главе 5

1. Най Д. Физические свойства кристаллов. — М.: Мир, 1967.
2. Бумагина Л.А., Кротов В.И., Малкин Б.З. и др. — ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1543.
3. Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А. Физика магнитоупорядоченных веществ. — Новосибирск: Наука, 1976.
4. Tсуя N. — In: Sci. Repts. Research Inst Tohoku Univ., 1957, v. B8, N 4, p. 116.
5. Callen E., Callen H. — Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 578.
6. Von der Lage F.C., Bethe H.A. — Rhys. Rev., 1947, v. 71, p. 612.
7. du Tremolet de Lacheisserie E., Morin P., Rouchy J. — Ann. Phys., 1978, v. 3, p. 479.
8. Callen E., Callen H. — Phys. Rev., 1965, v. 139, p. 455.
9. Toupin R.A. — J. Ratl. Mech. Anal., 1956, v. 5, p. 849.
10. Tiersten H.F. — J. Math. Phys., 1964, v. 5, p. 1298.
11. Brown W.F. Magnetoelastic interection — M. Y.: Springer Verlag, 1966.
12. Melcher R.L. — Rhys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 1201.

13. *Southern B.W.* – *Canad. J. Phys.*, 1973, v. 51, p. 1646.
14. *Wang P.S., Lüthi B.* – *Phys. Rev.*, 1976, v. B15, p. 2718.
15. *Southern B.W., Goodings D.A.* – *Phys. Rev.*, 1973, v. B7, p. 534.
16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. – М.: Наука, 1965.
17. *Gehring G.A., Gehring K.A.* – *Rep. Progr. Phys.*, 1975, v. 38, p. 1.
18. *Матвеев В.М.* – *ЖЭТФ*, 1973, т. 65, с. 1626.
19. *Aleopard R., Morin P.* – *Phys. Rev.*, 1979, v. B19, p. 3868.
20. *Morin P., Rouchy I., Schmitt D.* – *Phys. Rev.*, 1978, v. B17, p. 3684.
21. *Morin P., Schmitt D.* – *Phys. Rev.*, 1980, v. B23, p. 5936.
22. *Амицз Л.К., Кочелав Б.И.* – *ЖЭТФ*, 1962, т. 42, с. 1303.
23. *McMahon D.H., Silsbee R.H.* – *Phys. Rev.*, 1964, v. A135, p. 91.

К главе 6

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. – М.: Наука, 1976, ч. 1.
2. *Туров Е.А.* Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов/Отв. ред. С.В. Вонсовский. – М.: Изд-во АН СССР, 1963.
3. *Леонтович М.А.* Статистическая физика. – М.: Гостехиздат, 1944.
4. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971.
5. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981.
6. *Тябликов С.В.* Методы квантовой теории магнетизма. – М.: Наука, 1975.
7. *Фейнман Р.* Статистическая механика: Пер. с англ./Под ред. Д.Н. Зубарева. – М.: Мир, 1978.
8. *Кубо Р.* Статистическая механика: Пер. с англ./Под ред. Д.Н. Зубарева. – М.: Мир, 1967.
9. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма: Пер. с англ./Под ред. С.В. Тябликова. – М.: Мир, 1968.
10. *Смит Я., Вейн Х.* Ферриты: Пер. с англ./Под ред. Ю.П. Ирхина и И.Е. Старцевой. – М.: ИЛ, 1962.
11. *Neel L.* – *Ann. Phys.*, 1932, v. 17, p. 61; 1936, v. 5, p. 232; 1948, v. 3, p. 137.
12. *Van Vleck J.H.* – *J. Chem. Phys.*, 1941, v. 9, p. 85; *J. Phys. Rad.* 1951, v. 12, p. 262.
13. *Власов К.Б., Ишмухаметов Б.Ш.* – *ЖЭТФ*, 1954, т. 27, с. 75.
14. *Квасников И.А.* – *ДАН СССР*, 1957, т. 113, с. 544.
15. *Гусев А.А.* – *Кристаллография*, 1954, т. 4, с. 695; 1960, т. 5, с. 420.
16. *Гусев А.А., Пахомов А.С.* – *Изв. АН СССР: Физ.*, 1961, т. 11, с. 1327.
17. *Исюмов Ю.А., Кассан-оглы Ф.А., Скрыбин Ю.Н.* Полевые методы в теории ферромагнетизма. – М.: Наука, 1974.
18. *Callen H.* – *Phys. Rev.*, 1963, v. 130, p. 890.
19. *Domb C., Sykes M.F.* – *Phys. Rev.*, 1962, v. 128, p. 168.
20. *Johnson J.W., Wang Yung-Li.* – *Phys. Rev.*, 1981, v. B24, p. 5204.
21. *Strieb B., Callen H., Horwitz G.* – *Phys. Rev.*, 1963, v. 130, p. 1798.
22. *Engert F.* – *Phys. Rev.*, 1963, v. B129, p. 567.

К главе 7

1. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971.
2. *Yosida K.* – *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, p. 511.
3. *Thomas H.* – *Phys. Rev.*, 1969, v. 187, p. 630; *Богданов А.Н., Галушко В.А., Телена В.Т.* – *ФТТ*, 1981, т. 23, с. 1987.
4. *Wolf W.P.* – *Phys. Rev.*, 1957, v. 108, p. 1152.
5. *Callen E., Callen H.* – *J. Phys. Chem. Sol.*, 1960, v. 16, p. 310; *Callen E.* – *J. Appl. Phys.*, 1962, v. 33, p. 832.
6. *Callen H., Callen E.* – *J. Phys. Chem. Sol.*, 1966, v. 27, p. 1271.
7. *Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. – Л.: Наука, 1975.
8. *Callen H.B., Shetrikman S.* – *Sol. St. Comm.*, 1965, v. 3, p. 5.
9. *Rodrigue G.P., Meyer H., Jones R.V.* – *J. Appl. Phys.*, 1960, v. 31, p. 376S.
10. *Rhynne J.J., Clark A.E.* – *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, p. 1379.
11. *Callen E., Callen H.* – *Phys. Rev.*, 1963, v. 129, p. 578.

12. Callen E., Callen H. – Phys. Rev., 1965, v. 139, p. A455.
13. Callen E., Clark A.E., De Savage B. et al. – Phys. Rev., 1963, v. 130, p. 1735.
14. Clark A.E., De Savage B., Bozorth R.M. – Phys. Rev., 1965, v. A138, p. 216.
15. Akulov N. – Z. Phys., 1936, v. 100, p. 197.
16. Zener C. – Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 1335.
17. Van Vleck J.H. – J. Phys. Rad. (Fr.), 1959, v. 20, p. 124.
18. Graham C.D.Jr. – J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 1375.
19. Darby M.I., Taylor K.N.R. – In: Proc. Int. Conf. on Magn. Nottingham, 1964, p. 742.

К главе 8

1. Penney W.G., Schlap R. – Phys. Rev., 1932, v. 41, p. 194; v. 42, p. 666.
2. Holmes L., Sherwood R., Van Uitert L.G. – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1373.
3. Hüfner S., Holmes L., Varsanyi F. et al. – Phys. Rev. 1968, v. B171, p. 507.
4. Lines M.E. – Phys. Rev., 1967, v. 156, p. 534.
5. Murao T., Matsubara T. – J. Phys. Soc. Jap., 1968, v. 25, p. 352.
6. Devlin J.F. – Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 136.
7. Tanaka M., Kondo Y. – Progr. Theor. Phys., 1972, v. 48, p. 1815.
8. Потанков Н.А. – ТМФ, 1971, т. 8, с. 381.
9. Haley S.B., Erdos P. – Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 1106.
10. Vettier C. – J. Phys., 1974, v. C7, p. 3583.
11. Yang D.H., Wang Y.L. – Phys., Rev., 1974, v. B10, p. 4714; 1975, v. B12, p. 1057.
12. Wang Y.L., Lee F. – Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 912.
13. Johnson J.W., Wang Y.L. – Phys. Rev., 1981, v. B24, p. 5204.
14. Lines M.E. – Phys. Rev., 1975, v. B12, p. 3766.
15. Lines M.E. – Phys. Rev., 1974, v. B9, p. 3927.
16. Никитин С.А., Андреевко А.С., Звездин А.К. и др. – ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 2158.

К главе 9

1. Landau L.D. – Phys. Z. Sowj. Un., 1933, v. 4, p. 675; 1937, v. 11, p. 26.
2. Neel L. – Nuovo Cim., Suppl., 1957, v. 6, p. 942; – C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, 1956, v. 242, p. 1549.
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления: Пер с англ./ Под ред. С.В. Вонсовского. – М.: Мир, 1973.
4. Fisher M.E. – Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 597.
5. Ма Ш. Современная теория критических явлений: Пер. с англ. / Под ред. Н.Н. Боголюбова (мл.), В.К. Федянина. – М.: Мир, 1980.
6. Harbus F., Stanley H.E. – Phys. Rev., 1973, v. B8, p. 1141; Ibid., 1973, v. 8, p. 1156.
7. Saul D.M., Wortis M., Stauffer D. – Phys. Rev., 1974, v. B9, p. 4964.
8. Wortis M., Harbus F., Stanley H.E. – Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 2689.
9. Riedel E.K., Wegner F.J. – Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 349; Wegner F.J., Riedel E.K. – Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 248.
10. Nelson D.R., Fisher M.E. – Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 1030; Fisher M.E., Nelson D.R. – Phys. Rev., 1975, v. B12, p. 263.
11. Wolf W.P., Meissner H.E., Catanese C.A. – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1134; Meissner N.E., Wolf W.P. – J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1030.
12. Scott P.D., Wolf W.P. – J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1031; Scott P.D., Meissner H.E., Crosswhite H.M. – Phys. Lett., 1969, v. 28A, p. 489.
13. Hansen P.E., Johansson T., Nevald R. – Phys. Rev., 1975, v. B12, p. 5315; Magarino J., Tuchendler J., Hansen P.E. – Physica, 1977, v. 66–88B, p. 1233.
14. Holmes L.M., Johansson T., Guggenheim H.F. – Sol. St. Comm., 1973, v. 12, p. 993.
15. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971.
16. Wyatt A.F.G. – Ph. D. Thesis, Oxford University, 1963.
17. Ball M., Wolf W.P., Wyatt A.F.G. – J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 937.
18. Gavignet-Tillard A., Hammann J., de Seze L. – J. Phys., (Fr.) 1973, v. 34, p. 27.
19. Holmes L.M., Sherwood R., Van Uitert L.G. – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1373.
20. Holmes L.M., Van Uitert L.G., Hecker R.R. et al. – Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 138.
21. Никитин С.А., Андреевко А.С., Посядо В.П. – ФТТ, 1977, т. 19, с. 855.
19. А.К. Звездин

22. Белов К.П., Соколов В.И. УФН, 1977, т. 121, с. 285.
23. Дерягин А.В. – УФН, 1976, т. 120, с. 393.
24. Stryjewski E., Giordano N. – Adv. Phys., 1977, v. 26, p. 487.
25. Reich W., Cofta H., Michalski K.J. – Phys. Lett., 1979, v. A74, p. 119.
26. Michalski K.J., Reich W. – Phys. Stat. Sol., 1978, v. 90b, K141.
27. Mitsek A.I., Kolmakova N.P., Sirota D.I. – Phys. Stat. Sol., 1981, v. 65a, p. 503.
28. Motizuki K. – J. Phys. Soc. Jap., 1959, v. 14, p. 759.
29. Bidaux R., Carrara P., Vivet B. – J. Phys. Chem. Sol., 1967, v. 28, p. 2453.
30. Bidaux R., Gavignet-Tillard A., Hammann J. – J. Phys. (Fr.), 1973, v. 34, p. 19.
31. Kincaid J.M., Cohen E.G.D. – Phys. Rept., 1975, v. C22, p. 57.
32. Барьяхтар В.Г., Витебский И.М., Яблонский Д.А. – ФТТ, 1977, т. 19, с. 2135.
33. Wright J.C., Moos H.W., Colwell J.H. et al. – Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 843.
34. Prinz G.A., Lewis J.F.L., Wagner R.J. – Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 2907.
35. Koonce C.S., Mangum B.W., Thornton D.D. – Phys. Rev., 1971, v. B4, p. 4054.
36. Tsusima K., Tamaki T., Yamaura R. – In: Proc. Int. Conf. Mang. – М.: Nauka, 1974, v. 5, p. 270.
37. Tsushida T., Nakamura Y. – J. Phys. Soc. Jap., 1967, v. 22, p. 942.
38. Doukore M., Gignoux D. – J. Magn. and Magn. Mater., 1982, v. 30, p. 111.
39. Баранов Н.В., Дерягин А.В., Маркин П.Е. и др. – ФНТ, 1984, т. 10, с. 762.
40. Fert A.R., Gelard J., Garrara P. – Sol. Stat. Comm., 1973, v. 13, p. 1219; De Graaf H., Trooster J.M. – Sol. Stat. Comm., 1975, v. 16, p. 1387.
41. Ландау Л.Д. – ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 371.
42. Дудко К.Л., Еременко В.В., Фридман В.М. – ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 678.
43. Барьяхтар В.Г., Боровик А.Е., Попов В.А. – Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 634; ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 2233.
44. Dillon J.F.Jr., Chen E.Y., Wolf W.P. – In: Proc. Int. Conf. Magn. – М.: Nauka, 1974, т. 6, с. 38.
45. Schibuuya N., Knorr K., Dachs H. et al. – Sol. St. Comm., 1975, v. 17, p. 1305.
46. Боровик-Романов А.С. – В сб.: Итоги науки (физ.-мат. науки). – М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 7–118.
47. Дзялошинский И.Е. – ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 1547.
48. Туров Е.А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов / Отв. ред. С.В. Вонсовский. – М.: Изд-во АН СССР, 1963.
49. Боровик-Романов А.С., Ожогин В.И. – ЖЭТФ, 1960, т. 39, с. 27.
50. Yakimov S.S., Ozhogin V.I., Gamlitsky V.Ya. et al. – Phys. Lett., 1972, v. 39A, p. 421.
51. Ожогин В.И., Черепанов В.М., Якимов С.С. – ЖЭТФ, 1974, т. 64, с. 1042.
52. Alben R., Blum M., Corliss L.M. et al. – Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 295.
53. Griffiths R.B. – Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 715.
54. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. – М.: Атомиздат, 1981, т. 2.
55. Hastings J.M., Corliss L.M., Windsor L.M. – Phys. Rev., 1965, v. A138, p. 176.
56. Wolf W.P., Schneider B., Landau D.P. et al. – Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 4472.
57. Schneider B., Landau D.P., Keen B.E. et al. – Phys. Lett., 1966, v. 23, p. 210.
58. Landau D.P., Keen B.E., Schneider B. et al. – Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 2310.
59. Keen B.E., Landau D.P., Schneider B. et al. – J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 1120.
60. Landau D.P. – Ph. D. Thesis, Yale University, 1967.
61. Keen B.E., Landau D.P., Wolf W.P. – Phys. Lett., 1966, v. 23, p. 202.
62. Landau D.P., Keen B.E. – Phys. Rev., 1979, v. B19, p. 4805.
63. Bidaux R., Carrara P., Vivet B. – J. Phys. (Fr.), 1967, v. 28, p. 187; Bidaux R., Vivet B. – J. Phys. (Fr.), 1968, v. 29, p. 57.
64. Blume M., Corliss L.M., Hastings J.M. et al. – Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 544.
65. Giordano N., Wolf W.P. – Phys. Rev., 1980, v. B21, p. 2008.
66. Dillon J.F., Gyorgy E.H., Blount E.I. et al. – J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 1371; Dillon J.E., Blount E.I., Gyorgy E.M. et al. – J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 1844.
67. Dillon J.F., Jr. E.Y. Chen, Wolf W.P. – In: Proc. Int. Conf., М., 1973, v. 6, p. 38.
68. Dillon J.F., Jr. E.Y. Chen, Wolf W.P. – In: AIP Conf. Proc., 1974, v. 18, p. 334.
69. Dillon J.E., Jr. E.Y. Chen, Giordano N. et al. – Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 98.
70. Giordano N., Wolf W.P. – Physica's Grav., B, 1977, v. 86–88, p. 593.
71. Giordano N., Wolf W.P. – Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 799.
72. Giordano N., Wolf W.P. – In: AIP Conf. Proc., 1976, v. 29, p. 459.

73. *Giordano N.* – Phys. Rev., 1976, v. B14, p. 2927.
74. *Giordano N., Wolf W.P.* – Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 342.
75. *Mareschal J., Sivadiere J., de Vries G.F. et al.* – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1364.
76. *Schuchert H., Hufner S., Faulhaber R.* – Z. Phys., 1969, v. 222, p. 105.
77. *Bidaux R., Meriel P.* – J. Phys. (Fr.), 1968, v. 29, p. 220.
78. *Hufner S., Holmes L., Varsanyi F. et al.* – Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 507.
79. *Holmes L.M., Van Uitert L.G.* – Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 147.
80. *Holmes L.M.* – Int. J. Magnetism, 1974, v. 6, p. 111.
81. *Welleand G., Mercier M.* – J. Phys. Lett. (Fr.), 1975, v. 36, p. L251.
82. *Mercier M., Cursoux B.* – Sol. St. Comm., 1968, v. 6, p. 207.
83. *Gorodetsky G., Sharon B., Shtrikman S.* – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1371.
84. *Bouree J.E., Hammann J.* – J. Phys. (Fr.), 1975, v. 36, p. 391.
85. *Bidaux R., Bouree J.E., Hammann J.* – J. Phys. (Fr.), 1975, v. 36, p. 803.
86. *Звездин А.К., Крынецкий И.Б., Мухин А.А.* – В сб.: Тез. Всесоюз. конф. по физике магн. явл., Донецк, 1977, с. 14.
87. *Белов К.П., Звездин А.К., Мухин А.А.* – ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1100.
88. *Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М. и др.* – ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1421.
89. *Деркаченко В.Н., Звездин А.К., Крынецкий И.Б. и др.* – ФТТ, 1980, т. 22, с. 1753.
90. *Gorodetsky G., Hornreich R.M., Yaeger I. et al.* – Phys. Rev., 1973, v. B8, p. 3398; *Ключан В.А., Ковтун Н.М., Хмара В.М.* – ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 721.
91. *Витебский И.М., Яблонский Д.А.* – ФТТ, 1978, т. 20, с. 2300.
92. *Кадомцева А.М., Крынецкий И.Б., Матвеев В.М.* – ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 1451.
93. *Bertaut E.F., Chappert J., Mareschal J. et al.* – Sol. St. Comm., 1967, v. 5, p. 293.
94. *Bouree J.E., Hammann J.* – J. Phys. (Fr.), 1975, v. 36, p. 75.
95. *Деркаченко В.Н., Кадомцева А.М., Крынецкий И.Б. и др.* – В сб.: Тез. докл. на Всесоюз. совещ. по физике низких темп., НТ-19, 1976, с. 594.
96. *Rossat-Mignod J., Tcheou F.* – J. Phys. (Fr.), 1972, v. 33, p. 423.
97. *Bidaux R., Bouree J.E., Hammann J.* – J. Phys. Chem. Sol., 1975, v. 36, p. 655
98. *Bidaux R., Bouree J.E., Hammann J.* – J. Phys. Chem. Sol., 1974, v. 35, p. 1645.

К главе 10

1. *Trammell G.T.* – J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 362S.
2. *Trammell G.T.* – Phys. Rev., 1963, v. 131, p. 932.
3. *Bleaney B.* – Proc. Roy. Soc. 1963, v. A276, p. 19.
4. *Bleaney B.* – Ibid, p. 28, p. 39.
5. *Blume M.* – Phys. Rev., 1966, v. 141, p. 517.
6. *Capiel H.W.* – Physica, 1966, v. 32, p. 966; 1967, v. 33, p. 326.
7. *Cooper B.R.* – Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 444.
8. *Wang Y.L., Cooper B.R.* – Phys. Rev., 1968, v. 172, p. 539.
9. *Wang Y.L., Cooper B.R.* – Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 696.
10. *Bozorth R.M., Van Vleck J.H.* – Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 1493.
11. *Grover B.* – Phys. Rev., 1965, v. A140, p. 1944.
12. *Cooper B.R.* Orbital effects in rare earth magnetism.: General Electric, 1970.
13. *Blume M., Emery V.J., Griffiths R.B.* – Phys. Rev., 1971, v. A4, p. 1071.
14. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971.
15. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений: Пер. с англ. / Под ред. С.В. Вонсовского. – М.: Мир, 1974.
16. *Lock J.M.* – Proc. Phys. Soc., 1957, v. B70, p. 566.
17. *Parkinson D.H., Simon F.E., Spedding F.H.* – Proc. Roy. Soc., 1951, v. 207A, p. 137.
18. *Bucher E., Chu C.W., Maita J.P. et al.* – Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 1260.
19. *McEwen K.A., Stirling W.G., Vertier G.* – Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 343.
20. *Wulff M., Jensen J., Mackintosh A.R. et al.* – In: Abstracts of Int. Conf. on Magn., Japan, 1982.

К главе 11

1. Von Neumann J., Wigner E. – Z., Phys. 1929, v. 30, p. 467.
2. Jahn H.A., Teller E. – Proc. Roy. Soc., 1937, v. A161, p. 220.
3. Звездин А.К., Мухин А.А., Попов А.И. – Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 267.
4. Звездин А.К., Мухин А.А., Попов А.И. – ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1097.
5. Бабушкин Г.А., Бородин В.А., Дорошев В.Д. и др. – Письма ЖЭТФ, 1982, т. 35, с. 28.
6. Яковенко В.Л., Бриль В.Е., Дружинин В.В. и др. – ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 157.
7. Тябликов С.В. – ФММ, 1956, т. 3, с. 3.
8. Гусев А.А., Пахомов А.С. – ФММ, 1964, т. 18, с. 156.
9. Clark A.E., Callen E. – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 5972.
10. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. – М.: Наука, 1979.
11. Демидов В.Г., Левитин Р.З. – ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1111.
12. Силангьев В.Н., Попов А.И., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 640.
13. Бабушкин Г.А., Звездин А.К., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1952.
14. Балагуров Б.Я., Вакс В.Г. – ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 1135.
15. Изюмов Ю.А., Медведев М.В. Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями. М.: Наука, 1970.
16. Балагуров Б.Я., Гейликман М.Б. – ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1851.
17. Гуртовой К.Г., Лагутин А.С., Ожогин В.И. – ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 847.
18. Bouree J.E., Hammann J. – J. Phys. (Fr.), 1975, v. 36, p. 391.
19. Schuchert H., Hüfner S., Faulhaber R. – Z. Phys., 1969, v. 220, p. 280.
20. Gorodetsky G., Sharon B., Strikman S. – Sol. St. Comm., 1967, v. 5, p. 739.
21. Allain Y., Bouree J.E., Denis J. et al. – C.R. Acad. Sci., 1969, v. 269B, p. 1024.
22. Bertaut E.F., Chappert J., Mareschal J. et al. – Sol. St. Comm., 1967, v. 5, p. 293.
23. Vidaux R., Bouree J.E., Hammann J. – J. Phys. (Fr.), 1975, v. 36, p. 803.
24. Белов К.П., Звездин А.К., Мухин А.А. – ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1100.
25. Деркаченко В.Н., Звездин А.К., Крынецкий И.Б. и др. – ФТТ, 1980, т. 22, с. 1753.
26. Кадомцева А.М., Артемьев Г.Г., Лукина М.М. и др. – В сб.: Тез. докл. на Всесоюз. конф. по физике магн. явл.: Тула, 1983, т. 2, с. 123.
27. Allain Y., Bouree J.E., Denis J. et al. – J. Phys. (Fr.) Suppl., 1971, v. C1, p. 494.
28. Walling J.C., White R.L. – Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 4737; p. 4748.
29. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М. и др. – ФТТ, 1977, т. 19, с. 259.
30. Patand P., Sivadriere J. – J. Phys. (Fr.), 1970, v. 31, p. 803.
31. Becker P.J., Leask N.J.M., Tyte R.N. – J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1972, v. 5, p. 2027.
32. Gehring G.A., Gehring K.A. – Rep. Progr. Phys., 1975, v. 38, p. 1.
33. Розенфельд Е.В. – Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 60.
34. Cooper B.G. – Phys. Lett., 1966, v. 22, p. 244.
35. Varret F., Allain J., Miedan-Cros A. – Sol. St. Comm., 1974, v. 14, p. 17.
36. Varret F. – J. Phys. Chem. Sol., 1976, v. 37, p. 257.
37. Яковенко В.Л., Хрусталева Б.П., Сандалов И.С. и др. – ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1812.
38. Cooper B.R. – Phys. Lett., 1966, v. 22, p. 24, p. 244.
39. DeRgoot P., Janssen P., Herlach F. et al. – Int. J. Infr. and Mill. Waves, 1984, v. 5, p. 135.

К главе 12

1. Akulov N.S. – Z. Phys., 1929, Bd. 54, S. 582.
2. Mahajani G. – Trans. Roy. Soc., 1929, v. A228, p. 63.
3. Heisenberg W. – Z. Phys., 1931, v. 69, p. 287.
4. Леманов В.В. Магнитоупругие взаимодействия. – В кн.: Физика магнитных диэлектриков. – М.: Наука, 1974.
5. Kittel C., van Vleck J.H. – Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 1231.
6. Akulov N.S. – Z. Phys., 1928, v. 52, p. 389.
7. Смит Я., Вейн Х. Ферриты: Пер. с англ. / Под ред. Ю.П. Ирхина и И.Е. Старцевой. – М.: ИЛ, 1962.
8. Callen E., Callen H. – Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 578; Phys. Rev., 1965, v. 139, p. 455.
9. Callen E., Clark A., de Savage B. et al. – Phys. Rev., 1963, v. 130, p. 1735.

10. Callen E. – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 519.
11. Callen H., Shtrikman S. – Sol. St. Comm., 1965, v. 3, p. 5.
12. Туров Е.А., Муцек А.И. – ЖЭТФ, 1960, т. 38, с. 1847.
13. Andres K., Luthi B. – J. Phys. Chem. Sol., 1963, v. 24, p. 584.
14. Slonczewski J. – J. Appl. Phys., 1961, v. 32S, p. 253.
15. Creenough R.D., Lee E.N. – J. Phys. D, Appl. Phys., 1970, v. 3, p. 1595.
16. Белов К.П., Катаев Г.И., Левитин Р.З. и др. – УФН, 1983, т. 140, с. 271.
17. Булагина Л.А., Кротов В.И., Малкин Б.З. и др. – ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1543.
18. Бабушкин Г.А., Звездин А.К., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 1366.
19. Звездин А.К., Левитин Р.З., Попов А.И. и др. – ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1504.
20. Luthi B., Mullen M.E., Bucher E. – Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 95.
21. Mullen M.E., Luthi B., Wang P.S. et al. – Phys. Rev., 1974, v. B10, p. 186.
22. Luthi B. – In: AIP Conf. Proc., 1976, v. 34, p. 7.
23. Wang P.S., Luthi B. – Phys. Rev., 1977, v. B15, p. 2718.
24. Dohm V., Fulde P. – Z. Phys., 1975, v. B21, p. 369.
25. Melcher R.L. – Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 1201.
26. Bonsall L., Melcher R.L. – Phys. Rev., 1976, v. B14, p. 1128.
27. Southern B.W., Goodings D.A. – Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 534.
28. Власов К.Б., Ишмухаметов Б.Ш. – ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 1301; 1959, т. 37, с. 1745; 1964, т. 46, с. 201.

К главе 13

1. Любутин И.С. – В сб.: Физика и химия ферритов. – М.: Изд-во МГУ, 1973, с. 68.
2. Levi P.M. – Phys. Rev., 1964, v. A135, p. 155; 1966, v. 147, p. 311.
3. Foglio M.E., van Vleck J.H. – Proc. Roy. Soc., 1974, v. A336, p. 115.
4. Звездин А.К., Левитин Р.З., Маркосян А.С. и др. – ФТТ, 1976, т. 18, с. 387.
5. Hutchings M.T., Wolf W.P. – J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 617.
6. Buchanan R.A., Wickersheim K.A., Pearson J.J. et al. – Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 245.
7. Koningsstein J.A. – In: Conf. Opt. Prop. of Ions in Cryst., Intersci. Publ. N.Y., 1967, p. 105.
8. Orlich E., Hüfner S. – J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1503.
9. Bierig R.W., Kimai L. – J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 1199.
10. Veyssil M., Dreyfus B. – J. Phys. Chem. Sol., 1967, v. 28, p. 499.
11. Crünberg P., Hüfner S., Orlich E. et al. – J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1501.
12. Boal D., Crünberg P., Koningsstein J.A. – Phys. Rev., 1973, v. B7, p. 4757.
13. Voronko Ju.R., Muravjov E.N., Sobol A.A. – Phys. Stat. Sol., 1973, v. 19a, p. 193.
14. Van Vleck J.H. – J. Phys. Soc. Jap., 1962, v. 17, B-1, p. 352S.
15. Dionne G.F. – J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4874.
16. Dionne G.F. – J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 2142.
17. Herpin A., Meriel P., Koehler W.C. – C.R. Acad. Sci., 1960, v. 251, p. 1359.
18. Tcheou F., Bertaut E.F., Fuess H. – Sol. St. Comm., 1970, v. 8, p. 1751.
19. Aleonard R., Barbier J.C., Pauthenet R. – Compt. Rend., 1956, v. 242, p. 2531.
20. Pauthenet R. – Ann. Phys. (Fr.), 1958, v. 3, p. 428.
21. Белов К.П., Катаев Г.И., Левитин Р.З. и др. – УФН, 1983, т. 140, с. 271.
22. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков, т. 2. – М.: Атомиздат, 1981.
23. Звездин А.К., Левитин Р.З., Попов А.И. и др. – ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1504.
24. Бабушкин Г.А., Звездин А.К., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 1366.
25. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. – М.: Наука, 1980.
26. Белов К.П., Ганцев А.К., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 241.
27. Georgy E.M., Le Graw R.C., Roserzwaig A. et al. – Phys. Rev., 1973, v. B8, p. 279.
28. Krishnan R., Revoire M. – In: AIP Conf. Proc., 1974, N 18, p. 1227.
29. Geschwind S. – Phys. Rev., 1961, v. 121, p. 363.
30. Rodrique G.P., Meyer H., Jones R.V. – J. Appl. Phys., 1961, v. 31S, p. 376.
31. Wickersheim K.A. – Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1376.
32. Pappalardo R., Wood D.L. – J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1734.
33. Alben R. – Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 2767.
34. Hug G. – Диссертация. – Grenoble, 1972.
35. Демидов В.Г., Звездин А.К., Левитин Р.З. и др. – ФТТ, 1974, т. 16, с. 2114.

36. Ганев А.К., Левитин Р.З., Маркосян А.С. и др. – ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 232.
37. Guillot M., Marchand A., Tcheou F. et al. – Z. Phys. B. – Condensed Mat., 1981, v. 44, p. 41.
38. Heilner E.J., Grodkiewicz I.H. – J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 4218.
39. Wolf W.P., van Vleck J.H. – Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 1490.
40. Koningstein J.A. – J. Chem. Phys., 1965, p. 1423, 3195.
41. Streever R.L., Caplan P.J. – Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 2910.
42. Yamaguchi Y., Sakuraba T. – J. Phys. Chem. Sol., 1980, v. 41, p. 327.
43. Iida S. – Phys. Lett., 1963, v. 6, p. 165; J. Phys. Soc. Jap., 1967, v. 22, p. 1201.
44. Pearson R. – J. Appl. Phys., 1962, v. 33S, p. 1236.
45. Bozorth R. – Phys. Rev., 1936, v. 50, p. 1076.
46. Белов К.П., Звездин А.К., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1189.
47. Nekvasil V. – Phys. Stat. Sol., 1979, v. 94b, p. K 41.
48. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М. и др. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. – М.: Наука, 1979.
49. Бородин В.А., Дорошев В.Д., Клочан В.А. и др. – ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1363.
50. Колачева Н.М., Колачев Н.М., Левитин Р.З. и др. – ФТТ, 1977, т. 19, с. 620.
51. Бабушкин Г.А., Бородин В.А., Дорошев В.Д. и др. – Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 35, с. 28.
52. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. – М.: Наука, 1965.
53. Гусев А.А. – Кристаллография, 1954, т. 4, с. 695.
54. Гусев А.А., Пахомов А.С. – Кристаллография, 1963, т. 8, с. 63; ФММ, 1964, т. 18, с. 156; Изв. АН СССР: Физ., 1961, т. 25, с. 1327.
55. Clark A., Callen E. – J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 5972.
56. Харченко Н.Ф., Еременко В.В., Гнатченко С.Л. и др. – ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1073.
57. Eremenko V.V., Harchenko N.F., Gnatchenko S.L. – In: Digests Intermag. Conf. Toronto, Canada, 1974.
58. Харченко Н.Ф., Еременко В.В., Гнатченко С.Л. – Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 20, с. 612.
59. Харченко Н.Ф., Еременко В.В., Гнатченко С.Л. – ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1697.
60. Гнатченко С.Л., Харченко Н.Ф., – ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1379.
61. Горанский Б.П., Звездин А.К. – ЖЭТФ, 1969, т. 10, с. 196; Звездин А.К., Матвеев В.М. – ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 260.
62. Bernasconi J., Kuse D. – Phys. Rev., 1971, v. B3, p. 811.
63. Звездин А.К., Мухин А.А., Попов А.И. – ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1097.
64. Силантьев В.И., Попов А.И., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 640.
65. Бабушкин Г.А., Звездин А.К., Левитин Р.З. и др. – ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1952.
66. Дружинин В.В., Шкарубский В.В., Чулков Н.М. – ФТТ, 1983, т. 25, с. 2942.
67. Бабушкин Г.А., Дружинина Р.Ф., Шкарубский В.В. – ФТТ, 1984, т. 26, с. 2534.
68. Левитин Р.З., Попов А.И., Снегирев В.В. – ФТТ, 1982, т. 24, с. 3138.
69. Guillot M., Tcheou F., Marchand A. et al. J. Magn. and Magn. Mater., 1983, v. 31–34, p. 631.
70. Белов К.П., Соколов В.И. – УФН, 1977, т. 121, с. 285.

К главе 14

1. Дзялошинский И.Е. – ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 1547.
2. Найш В.Е., Туров Е.А. – ФММ, 1960, т. 9, с. 10.
3. Туров Е.А., Найш В.Е. – ФММ, 1961, т. 11, с. 161, с. 321.
4. Туров Е.А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов /Отв. ред. С.В. Вонсовский. – М.: Изд-во АН СССР, 1963.
5. Marezio M., Remeika J.P., Dernier P.D. – Acta Crystallogr., 1970, v. B26, p. 2008.
6. Tsushima K., Tamaki T., Yamaura R. – In: Proc. Int. Conf. Magnet. – Nauka: M., 1974, v. 5, p. 270.
7. Yamaguchi T. – J. Phys. Soc. Jap., 1975, v. 38, p. 1270.
8. Koehler W.C., Wollan E.O. – J. Phys. Chem. Sol., 1957, v. 2, p. 100.
9. Koehler W.C., Wollan E.O., Wilkinson M.K. – Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 58.
10. Bertaut E.F. – In: Magnetism III/Ed. by G.T. Rado and H. Shul. – N.Y.: Academic Press, 1963, p. 149.
11. Белов Н.В., Неронова Н.Н., Смирнова Т.С. – Кристаллография, 1957, т. 2, с. 311.

12. *Opechowski W., Gussione R.* – In: *Magnetism II-A/Ed. by G.T. Rado and H. Shul.* – N.Y.: Academic Press, 1965.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. – 2-е изд. – М.: Наука, 1964.
14. *Treves D.* – *J. Appl. Phys.*, 1965, v. 36, p. 1093.
15. *Judin V.M., Sherman A.B., Mylnikova. I.E.* – *Phys. Lett.*, 1966, v. 22, p. 554.
16. *Jacobs J.S., Burne H.F., Levinson L.M.* – *J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, p. 1631.
17. *Плахтий В.П., Черненко Ю.П.* – В сб.: Тез. Всесоюз. конф. по физике магн. явл.: Харьков, 1979, с. 394.
18. *Плахтий В.П., Черненко Ю.П., Швейцер Ж. и др.* – ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 2465.
19. *Москвин А.С., Сеницын Е.В.* – ФТТ, 1977, т. 17, с. 2495.
20. *Corodetsky G., Treves D.* – *Phys. Rev.*, 1964, v. A135, p. 97.
21. *Кадомяцева А.М., Колмакова Н.П., Милов В.Н. и др.* – ФТТ, 1979, т. 21, с. 1770.
22. *Moriya T.* – *Phys. Rev.*, 1960, v. 156, p. 562.
23. *Москвин А.С.* – Изв. АН СССР: Физ., 1972, т. 31, с. 1395.
24. *Bidaux R., Bouree J.E., Hamman J.* – *J. Phys. Chem. Sol.*, 1974, v. 35, p. 1645.
25. *Москвин А.С., Сеницын Е.В.* – В сб.: Физика металлов и их соединений/Отв. ред. А.Ф. Герасимов. – Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1974, вып. 1, с. 94.
26. *Москвин А.С., Сеницын Е.В.* – В сб.: Физика металлов и их соединений/Отв. ред. А.Ф. Герасимов. – Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1974, вып. 2, с. 174.
27. *White R.L., Herrman G.F., Carson J.W. et al.* – *Phys. Rev.*, 1964, v. 136, p. 331.
28. *Сеницын Е.В.* Автореферат канд. дис. – Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1975.
29. *Матвеев В.М.* Автореферат канд. дис. – М.: Изд-во МГУ, 1978.
30. *Белов К.П., Звездин А.К., Мухин А.А.* – ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1100.
31. *Деркаченко В.Н., Звездин А.К., Кадомяцева А.М. и др.* – ФТТ, 1979, т. 21, с. 669.
32. *Белов Д.В., Звездин А.К., Кадомяцева А.М. и др.* – ФТТ, 1981, т. 23, с. 2831.
33. *Yataguchi T.* – *Tech. Rep. ISSP (ser. A)*, 1973, N 585, p. 1.
34. *Yataguchi T.* – *J. Phys. Chem. Sol.*, 1974, v. 35, p. 1479.
35. *Белов К.П., Звездин А.К., Кадомяцева А.М., Левитин Р.З.* Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. – М.: Наука, 1979.
36. *Звездин А.К., Матвеев В.М.* – ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 1078.
37. *Деркаченко В.Н., Звездин А.К., Крынецкий И.Б. и др.* – ФТТ, 1980, т. 22, с. 1753.
38. *Hornreich R.M., Yaeger I.* – *Int. J. Magn.*, 1973, v. 4, p. 71.
39. *Bouree J.E., Hamman J.* – *J. Phys. (Fr.)*, 1975, v. 36, p. 391.
40. *Walling J.C., White R.L.* – *Phys. Rev.*, 1974, v. B10, p. 4748.
41. *Wiedmann W., Zinn W.* – *Z. Angew. Phys.*, 1966, Bd. 20, S. 327.
42. *Wood D.L., Holmes L.M., Remeika J.P.* – *Phys. Rev.*, 1969, v. 185, p. 689.
43. *Gorodetsky G., Scharon B., Shtrikman S.* – *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, p. 1371.
44. *Gordon J.D., Hornreich R.M., Shtrikman S.* – *Phys. Rev.*, 1976, v. B13, p. 3012.
45. *Hornreich R.M., Komert Y., Nolan R. et al.* – *Phys. Rev.*, 1975, v. B12, p. 5094.
46. *Hornreich R.M., Wanklyn B.M., Yaeger I.* – *Int. J. Magn.*, 1972, v. 2, p. 77.
47. *Hasson A., Hornreich R.M., Komert Y. et al.* – *Phys. Rev.*, 1975, v. B12, p. 5051.
48. *Belov K.P., Kadomtseva A.M., Kovtun N.M. et al.* – *Phys. Stat. Sol.*, 1976, v. 36a, p. 415.
49. *Белов К.П., Звездин А.К., Кадомяцева А.М. и др.* – ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 1974.
50. *Cashion J.G., Cooke A.H., Martin D.M. et al.* – *J. Phys. C*, 1970, v. 3, p. 1612.
51. *Cooke A.H., Martin D.M., Wells M.R.* – *J. Phys. C*, 1974, v. 7, p. 3133.
52. *Карначёв А.С., Клешич Ю.И., Ковтун Н.М. и др.* – ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 670.
53. *Белов Д.В., Колмакова Н.П., Крынецкий И.Б. и др.* – ЖЭТФ, 1985, т. 88, с. 1063.
54. *Деркаченко В.Н., Кадомяцева А.М., Овчинникова Т.Л. и др.* – ФТТ, 1975, т. 1, с. 1007.
55. *Aleopard R., Mareschal J., Pauthenet R. et al.* – *C.R. Acad. Sci.*, 1966, v. 262, p. B799.
56. *Mareschal J., Sivardiere J.* – *J. Phys. (Fr.)*, 1969, v. 30, p. 967.
57. *Washimiya S., Satoko C.* – *J. Phys. Soc. Jap.*, 1978, v. 45, p. 1204.
58. *Cashion J.D., Cooke A.H., Hawkes J.F.V. et al.* – *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, p. 1360.
59. *Витёбский И.М., Яблонский Д.А.* – ФТТ, 1978, т. 20, с. 2300.
60. *Кадомяцева А.М., Крынецкий И.Б., Матвеев В.М.* – ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 1451.
61. *Белов К.П., Звездин А.К., Кадомяцева А.М. и др.* – ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1421.
62. *Головенчик Е.И., Санина В.А.* – ФТТ, 1984, т. 26, с. 1640.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ГРУППЫ, ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, НЕПРИВОДИМЫЕ ТЕНЗОРНЫЕ ОПЕРАТОРЫ

Ниже приведены некоторые сведения из теории групп и теории неприводимых тензорных операторов, необходимые для понимания основного материала книги. Эти сведения излагаются фактически на уровне определений. Детальное изложение указанных вопросов можно найти в монографии по теории групп [1].

Множество G различных элементов называется *группой*, если определена операция (называемая умножением), которая каждой паре элементов A, B множества G ставит в соответствие некоторый элемент (произведение) AB так, что: а) $AB \in G$; б) выполняется ассоциативный закон $A(BC) = (AB)C$; в) множество G содержит единичный элемент E такой, что $AE = EA = A$ для каждого элемента $A \in G$; г) для каждого элемента $A \in G$ существует обратный элемент $A^{-1} \in G$ такой, что $A^{-1}A = AA^{-1} = E$. Если группа содержит конечное число g элементов, она называется конечной группой порядка g ; в противном случае мы имеем дело с бесконечной группой.

В настоящей книге рассматриваются группы, элементы которых являются пространственными преобразованиями (вращениями, трансляциями, инверсией), оставляющими инвариантными гамильтонианы некоторых физических систем. Умножению элементов этих групп соответствует последовательное выполнение двух пространственных преобразований. Важную роль играют бесконечная непрерывная группа трехмерных вращений R_3 , описывающая сферическую симметрию свободного иона, и конечные *точечные группы симметрии*, описывающие симметрию позиции, занимаемой ионом в кристалле. Энергетические уровни иона и симметрия соответствующих им волновых функций классифицируются с помощью неприводимых представлений этих групп.

Понятие *представления* группы поясним на конкретном примере. Пусть ион занимает в кристалле позицию, симметрия которой описывается одной из точечных групп G (см. § 2.2). Гамильтониан кристаллического поля \mathcal{H} , очевидно, инвариантен относительно всех преобразований этой группы: $A^{-1}\mathcal{H}A = \mathcal{H}$ ($A \in G$). Если E_n — энергия r -кратно вырожденного уровня иона и Ψ_i — набор соответствующих этому уровню линейно независимых волновых функций, то $\mathcal{H}\Psi_i = E_n\Psi_i$ ($i = 1 - r$) и

$$\mathcal{H}A\Psi_i = A\mathcal{H}\Psi_i = AE_n\Psi_i = E_nA\Psi_i. \quad (1)$$

Мы видим, что функции $A\Psi_i$ принадлежат тому же собственному значению E_n оператора \mathcal{H} и, следовательно, их можно представить в виде линейных

комбинаций исходных функций Ψ_i :

$$\Psi_i' = A \Psi_i = \sum_j \Gamma_{ij}(A) \Psi_j. \quad (2)$$

Каждому преобразованию A группы G соотношение (2) ставит в соответствие невырожденную матрицу $\Gamma(A)$ размера $r \times r$ с элементами $\Gamma_{ij}(A)^*$, что мы будем записывать как отображение $A \rightarrow \Gamma(A)$. Нетрудно убедиться, что из $A \rightarrow \Gamma(A)$ и $B \rightarrow \Gamma(B)$ следует $AB \rightarrow \Gamma(A)\Gamma(B)$, т.е. произведения элементов группы отображаются в произведения соответствующих матриц; при этом $E \rightarrow I$ (E – тождественное преобразование, I – единичная матрица) и $A^{-1} \rightarrow \Gamma^{-1}(A)$. О совокупности определенных таким образом матриц говорят как о *представлении размерности r* группы G ; функции Ψ_i называют *базисными функциями* (базисом) представления.

Вообще, любое отображение $A \rightarrow \Gamma(A)$ группы G на совокупность невырожденных матриц размера $s \times s$ такое, что $AB \rightarrow \Gamma(A)\Gamma(B)$ для каждой пары элементов $A, B \in G$, определяет некоторое представление Γ размерности s этой группы. Для представления выполняются все групповые свойства, однако в отличие от элементов группы некоторые матрицы представления могут быть одинаковыми. В частности, каждому элементу группы можно поставить в соответствие единичную матрицу; такое тривиальное представление называется *единичным*. В рассмотренном нами примере представление Γ характеризует трансформационные свойства волновых функций энергетического уровня иона по отношению к преобразованиям точечной группы симметрии. Эти свойства играют важную роль при вычислении матричных элементов различных операторов (см. гл. 2).

Два представления Γ' и Γ группы G , матрицы которых связаны преобразованием подобия $\Gamma'(A) = R^{-1}\Gamma(A)R$ ($A \in G$), где R – невырожденная матрица, называются *эквивалентными*. Преобразование подобия, очевидно, соответствует переходу к новому базису. Каждое представление эквивалентно некоторому *унитарному* представлению (осуществляемому унитарными матрицами).

Если существует преобразование подобия, одновременно приводящее все матрицы данного представления к блочному виду:

$$R^{-1}\Gamma(A)R = \begin{bmatrix} \Gamma_1(A) & & & \\ & \Gamma_2(A) & & \\ & & \dots & \\ & & & \Gamma_n(A) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

то это представление называется *приводимым*; в противном случае оно *неприводимо*. Приводимость представления означает, что из исходного набора базисных функций можно выбрать поднаборы, содержащие меньшее число преобразующихся друг через друга функций. Преобразование базисных функций внутри i -го поднабора осуществляется матрицами $\Gamma_i(A)$, которые, очевидно, образуют представление группы G меньшей размерности. В этом случае говорят, что представление Γ *разложимо* на неприводи-

* Матрица $\Gamma(A)$ невырождена, поскольку можно показать, что функции $A\Psi_i$ линейно независимы, как и функции Ψ_i .

мые части $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$, и записывают этот факт в символическом виде

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots + \Gamma_n. \quad (4)$$

Разложение (4) единственно с точностью до порядка следования неприводимых представлений и эквивалентности. Конечная группа имеет конечное число неприводимых представлений.

В соответствии с рассмотренным выше примером и формулой (4) неприводимые представления группы симметрии гамильтониана иона обеспечивают классификацию его энергетических уровней и волновых функций. Если волновые функции уровня преобразуются по одному из неприводимых представлений Γ_i , это — "симметричный" уровень. Если же представление Γ приводимо, например $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$, то обычно говорят о случайном совпадении энергий двух симметричных уровней типа Γ_1 и Γ_2 . Действительно, симметрия гамильтониана допускает возможность существования в спектре иона двух отдельных уровней с меньшей кратностью вырождения, волновые функции которых преобразуются по представлениям Γ_1 и Γ_2 . Если симметрия гамильтониана понижается, то данное представление, неприводимое относительно группы G , может стать приводимым относительно новой группы G' , т.е. неприводимые представления определяют и характер возможного расщепления уровней при понижении симметрии гамильтониана.

Непрерывная бесконечная группа вращений R_3 имеет бесконечное число неприводимых представлений D^n размерности $2n + 1$ (n — целое), осуществляемых матрицами вращений (матрицами Вигнера) $D_{ij}^n(\alpha, \beta, \gamma)$, где α, β, γ — углы Эйлера. Базисными функциями этих представлений являются хорошо известные сферические гармоники Y_n^m .

Характером элемента A группы G в представлении Γ называется шпур соответствующей представляющей матрицы $\Gamma(A)$. В случае одномерных представлений действие преобразований группы на базисные функции сводится к умножению этих функций на соответствующие характеры, т.е. на $+1$ или -1 (унитарность).

Прямым произведением представлений $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ называется представление, осуществляемое прямым произведением матриц $\Gamma_1(A)$ и $\Gamma_2(A)$ ($A \in G$). Базисными функциями прямого произведения представлений являются произведения базисных функций представлений — "сомножителей": $\Psi_{\{ij\}} = \Psi_i^{(1)} \Psi_j^{(2)}$ ($i = 1 - r_1, j = 1 - r_2$); размерность прямого произведения представлений равна произведению размерности сомножителей: $r = r_1 r_2$.

Прямое произведение представлений $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ может быть приводимым. В случае группы вращений разложение прямого произведения представлений $D^{n_1} \times D^{n_2}$ на неприводимые части:

$$D^{n_1} \times D^{n_2} = D^{n_1 + n_2} + D^{n_1 + n_2 - 1} + \dots + D^{|n_1 - n_2|}, \quad (5)$$

называется разложением Клебша — Гордана. Для базисных функций эквивалентом (5) служит разложение

$$Y_{n_1}^{m_1} Y_{n_2}^{m_2} = \sum_{nm} \langle n_1 m_1 n_2 m_2 | nm \rangle Y_n^m, \quad (6)$$

где $\langle n_1 m_1 n_2 m_2 | nm \rangle$ — коэффициенты Клебша — Гордана.

Изложим теперь более подробно некоторые понятия и результаты теории углового момента [2].

Как было указано выше, трансформационные свойства сферических функций определяются унитарной матрицей Вигнера $D_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma)$:

$$Y_J^{M'}(r') = \sum_M D_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma) Y_J^M(r). \quad (7)$$

Величины $D_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ определяются как матричные элементы оператора поворота $D(\alpha, \beta, \gamma)$ в JM -представлении:

$$\langle JM | D(\alpha, \beta, \gamma) | JM' \rangle = D_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (8)$$

и могут быть представлены в виде

$$D_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iM\alpha} d_{MM'}^J(\beta) e^{-iM'\gamma}, \quad (9)$$

где

$$d_{MM'}^J(\beta) = (-1)^{J-M'} [(J+M)!(J-M)!(J+M')!(J-M')!]^{1/2} \times \\ \times \sum_k (-1)^k \frac{[\cos(\beta/2)]^{M+M'+2k} [\sin(\beta/2)]^{2J-M-M'-2k}}{k!(J-M-k)!(J-M'-k)!(M+M'+k)!}. \quad (10)$$

Суммирование в (10) производится по всем целым $k \geq 0$, при которых под знаком факториала стоят неотрицательные числа.

Приведем явный вид элементов матрицы Вигнера в том случае, когда $M=0$, либо $M'=0$ (J — целое):

$$D_{M0}^J(\alpha, \beta, \gamma) = [4\pi/(2J+1)]^{1/2} Y_J^M(\beta, \alpha),$$

$$D_{0M}^J(\alpha, \beta, \gamma) = [4\pi/(2J+1)]^{1/2} Y_J^{M*}(\beta, \gamma).$$

Коэффициенты Клебша — Гордана широко используются в квантовой механике при построении волновых функций сложных систем (электронных оболочек ионов, ядер, молекул). Они образуют унитарную матрицу, осуществляющую преобразование от представления J_1M_1, J_2M_2 к представлению J_1J_2, JM и обратно:

$$\langle J_1M_1J_2M_2 | J_1J_2JM \rangle = \langle J_1J_2JM | J_1M_1J_2M_2 \rangle \equiv C_{J_1M_1J_2M_2}^{JM}.$$

Соотношения унитарности для коэффициентов Клебша — Гордана имеют вид

$$\sum_{M_1M_2} C_{J_1M_1J_2M_2}^{JM} C_{J_1M_1J_2M_2}^{J'M'} = \delta_{JJ'} \delta_{MM'},$$

$$\sum_{JM} C_{J_1M_1J_2M_2}^{JM} C_{J_1M_1'J_2M_2'}^{JM} = \delta_{M_1M_1'} \delta_{M_2M_2'}.$$

Коэффициенты Клебша – Гордана можно представить в виде

$$C_{\alpha\beta\gamma}^{c\gamma} = \delta_{\gamma, \alpha+\beta} \Delta(abc) [(a+\alpha)!(a-\alpha)!(b+\beta)!(b-\beta)!(c+\gamma)!(c-\gamma)!(2c+1)]^{1/2} \times \\ \times \sum_z (-1)^z [z!(a+b-c-z)!(a-\alpha-z)!(b+\beta-z)!(c-b+\alpha+z)! \times \\ \times (c-a-\beta+z)!]^{-1},$$

где

$$\Delta(abc) = [(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!/(a+b+c+1)!]^{1/2}$$

Коэффициенты $C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM}$ представляют собой амплитуду вероятности того, что угловые моменты J_1 и J_2 с проекциями M_1 и M_2 входят в суммарный угловой момент J с проекцией M . Величины $C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM}$ отличны от нуля, если $|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2$ и $M = M_1 + M_2$. Численные значения коэффициентов $C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM}$, у которых $J, J_1, J_2 \leq 3$, приведены в [2].

Неприводимые тензорные операторы играют важную роль в квантовой механике. Неприводимым тензором ранга k называется совокупность $2k+1$ величин T_k^q ($q = -k, \dots, k$), преобразующихся при повороте системы координат по закону

$$T_k^{q'} = \sum_q T_k^q D_{qq'}^k(\alpha, \beta, \gamma).$$

Неприводимыми тензорами являются магнитный момент – тензор первого ранга, квадрупольный момент – тензор второго ранга и т.д. Примером неприводимого тензора, принадлежащего к представлению D^J группы R_3 , является набор сферических функций Y_J^M . В общем случае физические величины могут быть представлены в виде линейной комбинации неприводимых тензоров.

Неприводимые тензоры удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$[\hat{J}_{\pm 1}, T_k^q] = \mp 2^{-1/2} [k(k+1) - q(q+1)]^{1/2} T_k^{q \pm 1},$$

$$[J_0, T_k^q] = q T_k^q.$$

Прямое произведение двух неприводимых тензоров T_k и P_r определяется как совокупность $(2k+1)(2r+1)$ величин $T_k^q P_r^k$. Оно приводимо, т.е.

может быть представлено в виде суммы неприводимых тензоров:

$$T_k^q P_r^k = \sum_{\nu=|k-r|}^{k+r} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} C_{kqrk}^{\nu\mu} R_{\nu}^{\mu}.$$

В качестве примера рассмотрим векторы A и B (они являются неприводимыми тензорами первого ранга). Из этих векторов можно составить три неприводимых тензора рангов 0, 1 и 2:

$$T_0^0 = -3^{-1/2} AB,$$

$$T_1^M = \sum_{\mu\nu} C_{1\mu 1\nu}^{1M} A_{\mu} B_{\nu} = i2^{-1/2} [A \times B]_M,$$

$$T_2^M = \sum_{\mu\nu} C_{1\mu 1\nu}^{2M} A_{\mu} B_{\nu} = \\ = [(3|M|-2)/(14|M|-12)]^{1/2} \sum_{\substack{\mu+\nu=M \\ \mu \geq \nu}} (A_{\mu} B_{\nu} + A_{\nu} B_{\mu}).$$

Применение неприводимых тензорных операторов существенно облегчает расчет матричных элементов. Это связано с возможностью использования ряда полезных соотношений, полученных Вигнером и Рака, в основе которых лежит *теорема Вигнера – Экарта*.

Рассмотрим матричный элемент неприводимого тензорного оператора T_k^q для наиболее важного случая группы R_3 :

$$\langle n'J'M' | T_k^q | nJM \rangle, \quad (11)$$

где n, n' – совокупность остальных квантовых чисел (кроме $JM, J'M'$), характеризующих состояние системы. Согласно теореме Вигнера – Экарта зависимость матричных элементов (11) от проекций M, M' и q определяется коэффициентом Клебша – Гордана:

$$\langle n'J'M' | T_k^q | nJM \rangle = (-1)^k C_{JMkq}^{J'M'} \frac{\langle n'J' \| T_k \| nJ \rangle}{\sqrt{2J+1}}.$$

Множитель $\langle n'J' \| T_k \| nJ \rangle$ не зависит от величин M, M', q . Его принято называть приведенным матричным элементом. При таком определении приведенный матричный элемент единичного оператора

$$\langle n'J' \| \hat{I} \| nJ \rangle = (2J+1)^{1/2} \delta_{nn'} \delta_{JJ'}.$$

В $(nLSJM)$ -представлении приведенные матричные элементы неприводимых тензорных операторов, зависящих только от пространственных пе-

ременных, имеют вид

$$\langle nL'S'J' \| T_k \| nLSJ \rangle = \delta_{SS'} (-1)^{J+L'+S+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} L & S & J \\ J' & k & L' \end{array} \right\} \langle n'L' \| T_k \| nL \rangle.$$

Если неприводимый тензорный оператор зависит только от спиновых переменных, то

$$\langle n'L'S'J' \| T_k \| nLSJ \rangle = \delta_{LL'} (-1)^{J'+L+S+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} S & L & J \\ J' & k & S' \end{array} \right\} \langle n'S' \| T_k \| nS \rangle.$$

Здесь и выше выражения типа

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{array} \right\}$$

представляют собой так называемые $6j$ -символы Вигнера. Они определяются через коэффициенты преобразования между волновыми функциями, соответствующими различным схемам векторного сложения трех угловых моментов J_1, J_2, J_3 в полный момент J . $6j$ -символы могут быть выражены через коэффициенты Клебша – Гордана следующим образом:

$$\sum C_{j_1, m_1, j_3, m_3}^{jm} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j_1, 2, m_1, 2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2, j_3, m_3}^{j_1, m_1, j_2, m_2, j_3, m_3} C_{j_2, m_2, j_3, m_3}^{j_2, 3, m_2, 3} = \\ = \delta_{jj'} \delta_{mm'} (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j} [(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)]^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{array} \right\}.$$

Суммирование здесь производится по $m_1, m_2, m_3, m_{12}, m_{23}$, а значения m и m' – фиксированы. Как и коэффициенты Клебша – Гордана, $6j$ -символы являются вещественными. Для каждой из троек моментов $(j_1 j_2 j_{12})$, $(j_{12} j_3 j)$, $(j_2 j_3 j_{23})$, $(j_2 j_3 j_1 j)$ должны выполняться правила треугольника: $|j_1 - j_2| < j_{12} < j_1 + j_2$, и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигнер Е. Теория групп: Пер. с англ. /Под ред. Я.А. Смородинского. – М.: ИЛ, 1961.
2. Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. – Л.: Наука, 1975.

Анатолий Константинович Звездин
Вячеслав Михайлович Матвеев
Александр Алексеевич Мухин
Александр Иванович Попов

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ
В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

Редакторы *Н.А. Мамонтова, Д.А. Миртова*
Художественный редактор *Т.Н. Кольченко*
Технический редактор *О.Б. Черняк*
Корректоры *Т.В. Обод, Е.А. Янышева*

Набор осуществлен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 11973

Сдано в набор 11.06.85. Подписано к печати 20.09.85
Т-20107. Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,5
Усл. кр.-отг. 18,5. Уч.-изд. л. 20,29. Тираж 1600 экз.
Тип. зак. 804 Цена 3 р. 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
Главная редакция физико-математической литературы
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15
4-я типография издательства "Наука"
630077 г. Новосибирск-77, ул. Станиславского, 25