

Диэлектрические ван-флековские парамагнетики в сильных магнитных полях (Обзор)

М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский

Казанский государственный университет, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: dtayursk@mi.ru

Статья поступила в редакцию 8 ноября 2001 г.

Изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований магнитных свойств диэлектрических ван-флековских парамагнетиков в сильных магнитных полях, когда зеэмановская энергия иона становится сравнимой с характерными энергиями штарковских расщеплений.

Викладено результати теоретичних та експериментальних досліджень магнітних властивостей діелектричних ван-флексівських парамагнетиків у сильних магнітних полях, коли зеєманівська енергія стає порівняною з характерними енергіями штарківських розщеплень.

PACS: 75.10.Dg, **75.20.-g**, 76.30.Kg, **76.60.-k**

Содержание

Введение	212
1. Диэлектрические ван-флековские парамагнетики в умеренных магнитных полях	213
1.1. Пространственная структура кристаллов некоторых диэлектрических ВФП	213
1.2. Электронно-ядерный магнетизм диэлектрических ВФП (на примере этилсульфата тулия)	214
1.3. Некоторые особенности поведения электронно-ядерной спиновой системы кристалла двойного фторида тулия LiTmF_4	218
2. Диэлектрические ван-флековские парамагнетики в сильных магнитных полях	219
2.1. Энергетический спектр ван-флековского иона	219
2.2. Высоочастотный ЭПР ионов тулия в кристаллах этилсульфата тулия и лантана	220
2.3. Высоочастотный ЭПР ионов тулия в кристаллах двойного фторида тулия	222
2.4. Связанные $4f$ -электрон-фононные возбуждения в TmES	224
2.4.1. Электрон-фононное взаимодействие в диэлектрических ВФП	224
2.4.2. Модельный гамильтониан задачи	225
2.4.3. Связанные $4f$ -электрон-фононные возбуждения	226
2.5. Связанные электронно-ядерные состояния в диэлектрических ВФП	227
2.6. Динамическая поляризация ядер с использованием диэлектрических ван-флековских парамагнетиков	230
Заключение	233
Список литературы	233

Введение

Достаточно обширный класс твердотельных магнетиков — ван-флековские, или поляризационные парамагнетики — изучается достаточно давно. Парамагнетизм Ван Флека является таким же универсальным магнитным свойством твердых тел, как и диамагнетизм. Он обусловлен упругой деформацией электронной оболочки атома или иона внешним магнитным полем, приводящей к появлению индуцированного магнитного момента. Таким образом, в отличие от ориентационного парамагнетизма, когда в магнитном поле упорядочиваются уже имеющиеся магнитные моменты атомов или ионов, ван-флековский парамагнетизм (ВФП) является поляризационным по своей природе. Статическая магнитная восприимчивость таких магнетиков при высоких температурах следует закону Кюри, а при низких температурах становится постоянной. Разработанная Ван Флеком квантовомеханическая теория [1,2] объясняет подобное поведение магнитной восприимчивости отсутствием магнитного момента в основном состоянии иона (основное электронное состояние является либо синглетным состоянием, либо немагнитным дублетом) и появлением вклада в восприимчивость за счет индуцированных зеемановским взаимодействием с внешним магнитным полем виртуальных переходов между основным и возбужденными состояниями иона. Ван-флековский парамагнетизм наиболее часто имеет место в кристаллах, содержащих некрамерсовы редкоземельные (РЗ) ионы, т.е. редкоземельные ионы с четным числом электронов на незаполненных $4f$ -оболочках (например, Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}), где электрическое кристаллическое поле снимает вырождение основного мультиплета $2S+1L_J$, приводя к типичным расщеплениям шарковской структуры порядка $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$. Такие расщепления намного превышают энергию РЗ иона в обычных магнитных полях, так что эффект Зеемана может быть рассчитан по теории возмущений, и ван-флековский парамагнетизм в этой схеме появляется во втором порядке теории возмущений. Ярким примером ван-флековского иона может служить ион Eu^{3+} с основным состоянием 7F_0 , отделенным от первого возбужденного состояния 7F_1 интервалом 300 см^{-1} . Вследствие этого при низких температурах (ниже 100 К) магнитная восприимчивость соединений Eu^{3+} не зависит от температуры и составляет заметную величину ($\sim 10^{-2}$ моль $^{-1}$).

Изотопы ${}^{141}\text{Pr}$, ${}^{159}\text{Tb}$, ${}^{165}\text{Ho}$ и ${}^{169}\text{Tm}$ имеют 100% распространенность (распространенность изотопов европия ${}^{151}\text{Eu}$ и ${}^{153}\text{Eu}$ составляет 47,8 и

52,2% соответственно) и ненулевой ядерный спин, поэтому соединения этих элементов обладают не только электронным, но и ядерным магнетизмом. Достаточно сильное сверхтонкое взаимодействие делает эти вещества весьма интересными с точки зрения исследований электронно-ядерного магнетизма. Индуцированное на ядре редкоземельного ван-флековского иона магнитное поле во много раз превышает внешнее приложенное магнитное поле и приводит к парамагнитным сдвигам линий ядерного магнитного резонанса, которые достигают громадных величин (вплоть до нескольких сотен). Это обуславливает многие интересные особенности магнитного резонанса ядер РЗ ионов, позволяющие классифицировать его как явление, промежуточное между обычным ядерным магнитным резонансом (ЯМР) и электронным парамагнитным резонансом (ЭПР). Этот так называемый «усиленный» ЯМР является одним из важнейших методов изучения магнитных свойств ВФП. Результаты этих исследований приведены в обзорных работах [3–6].

Большинство кристаллов интерметаллических соединений некрамерсовых РЗ ионов имеют кубическую симметрию, в то время как симметрия кристаллов диэлектрических соединений, как правило, ниже, что приводит к чрезвычайно высокой анизотропии эффективного гиромангнитного отношения ядерных спинов ван-флековских ионов. Подобная анизотропия, не наблюдаемая в обычном ЯМР, еще более подчеркивает промежуточный характер «усиленного» ЯМР.

Благодаря этим особенностям ВФП могут быть использованы для охлаждения ядерных спиновых систем [7] и исследований эффектов ядерного магнитного упорядочения при более высоких температурах по сравнению с обычными ядерными парамагнетиками [3].

Во многих диэлектрических ВФП наблюдается также кооперативный эффект Яна–Теллера (ЯТ), т.е. изменение симметрии кристаллической решетки и связанное с ним понижение энергии за счет расщепления вырожденного основного состояния РЗ иона [8,9]. Внешнее магнитное поле оказывает существенное влияние на температуру структурного фазового перехода в таких системах и иногда может полностью подавить подобный переход. В концентрированных ВФП возможно также так называемое «давыдовское» расщепление — расщепление состояний РЗ иона без изменения симметрии кристаллической решетки за счет магнитных диполь-дипольных взаимодействий между ионами и взаимодействия через поле фононов [10].

Магнитные свойства диэлектрических ВФП изучены достаточно хорошо в области низких температур и умеренных магнитных полей, когда энергия зеемановского взаимодействия во много раз меньше характерных энергий штарковского расщепления. Как уже отмечалось выше, основным методом экспериментальных исследований этих веществ в подобных условиях является «усиленный» ядерный магнитный резонанс [3–5]. Оптическая спектроскопия малоинформативна вследствие достаточно большого неоднородного уширения, а обычный ЭПР наблюдался лишь на примесных парамагнитных ионах, которые подчас вносили существенные локальные искажения в кристаллическую решетку ВФП. Дальнейшее увеличение магнитного поля нарушает условия применимости теории возмущений, с помощью которой были получены все теоретические результаты, касающиеся ВФП. *A priori* невозможно сказать, какие физические эффекты будут наблюдаться в системах подобного рода в сильных магнитных полях.

Кроме того, представляет определенный интерес вопрос о возможности наблюдения высокочастотного парамагнитного резонанса в ВФП, обусловленного переходами между нижними подуровнями основного штарковского мультиплета. Из общих соображений ясно, что в сильных магнитных полях (зеемановская энергия сравнима с характерными энергиями штарковского расщепления) энергетические интервалы между состояниями штарковского мультиплета должны зависеть от величины приложенного магнитного поля. С этой точки зрения весьма актуальными представляются теоретические исследования влияния сильных магнитных полей на энергетический спектр ван-флековского иона и экспериментальные наблюдения высокочастотных резонансных переходов [11,12]. В случае соединений тулия частоты этих переходов лежат в терагерцевом диапазоне. Отметим также, что и в умеренных магнитных полях использование техники высокочастотного (субмиллиметрового) ЭПР дает возможность исследовать переходы между зеемановскими подуровнями штарковской структуры некрамерсовых ионов, имеющих в качестве основного состояния либо дублет [13–18], либо квазидублет с малым начальным расщеплением [15,19]. Что касается ВФП, то спектры субмиллиметрового ЭПР ионов Ho^{3+} в KY_3F_{10} :Ho за счет переходов между основным и возбужденным синглетными состояниями в умеренных магнитных полях (до 1 Тл) были изучены в работах [20,21].

Настоящий обзор построен следующим образом: в первом разделе резюмированы данные о структуре и магнитных свойствах диэлектрических ВФП в умеренных магнитных полях (зеемановская энергия РЗ иона существенно меньше величины штарковских расщеплений в кристаллическом поле) на примере двух модельных систем — этилсульфата тулия $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и двойного фторида тулия LiTmF_4 ; второй раздел посвящен детальному описанию теоретических и экспериментальных результатов, полученных нами при исследованиях диэлектрических ВФП в сильных магнитных полях; в заключении сформулированы основные результаты.

1. Диэлектрические ван-флековские парамагнетики в умеренных магнитных полях

1.1. Пространственная структура кристаллов некоторых диэлектрических ВФП

В качестве характерных примеров диэлектрических ВФП рассмотрим этилсульфат тулия $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ТмЕС) и двойной фторид тулия LiTmF_4 . Кристалл ТмЕС обладает достаточно сложной, но хорошо изученной структурой. Проекция элементарной ячейки на плоскость, перпендикулярную оси симметрии c , представлена на рис. 1,а. Элементарная ячейка содержит две молекулы (128 атомов), два магнитно-эквивалентных положения ионов тулия обладают симметрией C_{3h} . Ближайшее окружение ван-флековского иона (рис 1,б) образовано девятью ионами O^{2-} молекул воды, три из которых находятся в плоскости иона Tm^{3+} , а оставшиеся шесть образуют правильную треугольную призму. Расстояние между двумя ближайшими ионами тулия $\sim 7 \text{ \AA}$.

Двойной фторид тулия LiTmF_4 обладает структурой типа шеелита (рис. 2) с пространственной

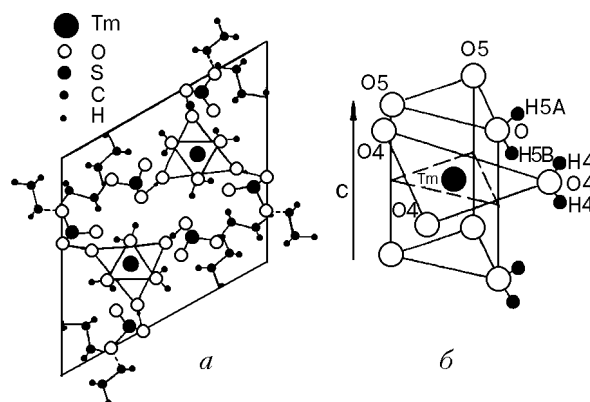


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки ТмЕС на плоскость, перпендикулярную оси c (а); ближайшее окружение иона Tm^{3+} в ТмЕС (б).

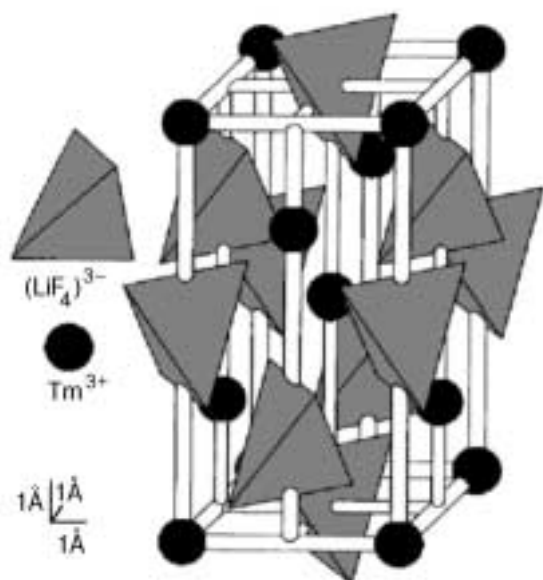


Рис. 2. Кристаллическая решетка LiTmF_4 .

группой симметрии C_{4h}^6 и точечной группой симметрии S_4 в позициях иона тулия. Элементарная ячейка содержит две молекулы, ближайшее окружение РЗ иона образовано двумя деформированными тетраэдрами ионов фтора. Расстояние между двумя ближайшими ионами тулия $\sim 3,75 \text{ \AA}$.

1.2. Электронно-ядерный магнетизм диэлектрических ВФП (на примере этилсульфата тулия)

Теоретическое описание магнитных свойств диэлектрических ВФП в умеренных магнитных полях основано на применении теории возмущений и детально изложено в обзорных работах [4–6]. Для иллюстрации отличий поведения электронно-ядерной спиновой системы ВФП в умеренных и сильных магнитных полях на примере кристалла этилсульфата тулия рассмотрим вкратце обычную схему вычисления намагниченности редкоземельных ван-флековских ионов в рамках применимости теории возмущений. Гамильтониан изолированного ван-флековского иона может быть представлен в следующем виде:

$$H = H_{cr} + H_{eZ} + H_{nZ} + H_{hf}, \quad (1.1)$$

где гамильтониан электрического кристаллического поля H_{cr} определяет структуру (так называемую штарковскую структуру) электронных уровней иона в отсутствие магнитного поля. Магнитные свойства РЗ ионов определяются относительным положением и волновыми функциями штарковских подуровней, возникающих вследствие расщепления в кристаллическом поле основ-

ного мультиплета $2S+1L_J$ свободного иона. Остальные мультиплеты, как правило, отделены от основного интервалами порядка $10^4\text{--}10^5 \text{ см}^{-1}$, а суммарное расщепление отдельных мультиплетов порядка 10^3 см^{-1} . Проекция гамильтониана H_{cr} на состояния основного мультиплета в случае этилсульфата тулия может быть записана в виде

$$H_{cr} = \alpha B_{20} O_2^0 + \beta B_{40} O_4^0 + \gamma (B_{60} O_6^0 + B_{66} O_6^6), \quad (1.2)$$

где α, β, γ – коэффициенты Стивенса и в случае иона Tm^{3+} ($J = 6$) равны соответственно $\frac{1}{3^2 \cdot 11}$,

$$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}, \frac{-5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13};$$

операторы O_k^q представляют операторы-эквиваленты, матричные элементы которых табулированы в [22,23] для различных значений углового момента J , а величины параметров кристаллического поля B_{kq} приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры кристаллического поля (в см^{-1}) в этилсульфате тулия TmES по данным работы [24]

B_{20}	B_{40}	B_{60}	B_{66}
130,5	-65,9	-28,6	427,3

В формуле (1.1) гамильтониан H_{eZ} описывает зеемановское взаимодействие электронной оболочки иона с внешним магнитным полем \mathbf{H} и может быть представлен в виде:

$$H_{eZ} = g_J \mu_B \mathbf{H} \mathbf{J}, \quad (1.3)$$

где μ_B – магнетон Бора; J – электронный оператор углового момента; а g_J – фактор Ланде. Взаимодействие ядерного магнитного момента (γ_I – гиромагнитное отношение свободных ядер) с внешним магнитным полем описывается в (1.1) гамильтонианом

$$H_{nZ} = -\gamma_I \hbar \mathbf{H} \mathbf{I}. \quad (1.4)$$

Здесь и далее мы, как отмечено выше, рассматриваем ядра ^{169}Tm со спином $I = 1/2$, так что нет необходимости учитывать эффекты квадрупольного взаимодействия. Это же обстоятельство позволяет в гамильтониане взаимодействия ядер с электронной оболочкой ограничиться только контактным сверхтонким взаимодействием с константой взаимодействия A_J :

$$H_{hf} = A_J \mathbf{J} \mathbf{I}. \quad (1.5)$$

В кристалле этилсульфата тулия TmES нижним уровнем энергии РЗ иона $Tm^{3+}(^3H_6)$ в электрическом кристаллическом поле оказывается синглет. Уровни энергии иона Tm^{3+} и волновые функции в отсутствие внешнего магнитного поля приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уровни энергии и волновые функции иона Tm^{3+} в кристаллическом поле в этилсульфате тулия TmES

Энергия, $см^{-1}$		Волновые функции (данная работа)
Расчет ([6] и данная работа)	Эксперимент [24]	
304,1	302,5	$0,707 +3\rangle - 0,707 -3\rangle$
277,0	274,0	$0,895 \pm 4\rangle - 0,446 \mp 2\rangle$
220,6	—	$0,697 +6\rangle - 0,17 0\rangle + 0,697 -6\rangle$
214,2	—	$ s\rangle = 0,707 +6\rangle - 0,707 -6\rangle$
199,7	198,9	$ p_{1,2}\rangle = 0,95 \pm 5\rangle - 0,307 \mp 1\rangle$
159,2	157,3	$0,707 +3\rangle + 0,707 -3\rangle$
111,5	110,9	$0,446 \pm 4\rangle + 0,895 \mp 2\rangle$
31,7	32,1	$ d_{1,2}\rangle = 0,307 \pm 5\rangle + 0,952 \mp 1\rangle$
0	0	$ 0\rangle = 0,12 +6\rangle + 0,985 0\rangle + 0,12 -6\rangle$

При гелиевых температурах заселены только нижние уровни основного мультиплета — основной синглет и первый возмущенный дублет $|d_{1,2}\rangle$, поэтому в дальнейшем можно ограничиться рассмотрением только этих энергетических подуровней. Во внешнем магнитном поле, рассматриваемом как малое возмущение, дублет $|d_{1,2}\rangle$ с энергией возбуждения $\Delta \approx 32 \text{ см}^{-1}$ расщепляется (см. рис. 3, величина расщепления обозначена через $\hbar\Omega$). Каждое из полученных энергетических состояний при учете ядерного спина $I = 1/2$ дважды вырождено, и влияние ядерного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий H_{nZ} и H_{hf} сводится к дальнейшему расщеплению электронно-ядерных состояний. Интересно отметить, что энергетический спектр, представленный на рис. 3, напоминает модельный спектр, рассматриваемый в теории ядерного магнетизма при изучении связи ядерных и электронных спинов [25,26]. Эта связь моделируется путем искусственного выделения пары спинов $S = 1$ и $I = 1/2$. В ван-флековских системах такая пара выделяется естественным образом, и спектр на рис. 3 можно

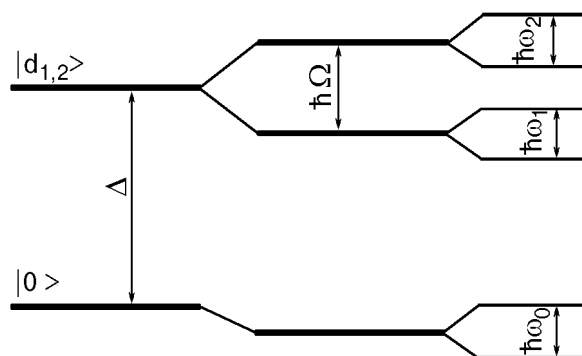


Рис. 3. Схема нижних электронно-ядерных уровней ван-флековского иона с ядерным спином равным $1/2$.

рассматривать как спектр электронно-ядерной пары с $S = 1$ и $I = 1/2$ при наличии начального расщепления электронных состояний, описываемого гамильтонианом ΔS_z^2 с $\Delta > 0$.

Равновесная намагниченность, приходящаяся на один ион, вычисляется стандартными методами теории возмущений. Оператор магнитного момента иона

$$\mathbf{M} = -g_J\mu_B\mathbf{J} + \gamma_I\hbar\mathbf{I} = \mathbf{M}_J + \mathbf{m}_I \quad (1.6)$$

усредняется с матрицей плотности

$$\rho = \frac{\exp(-\beta_0 H)}{\text{Sp} \exp(-\beta_0 H)}, \quad (1.7)$$

где $\beta_0 = 1/k_B T$ — обратная температура. При не слишком низких температурах и умеренных магнитных полях тепловая энергия $k_B T$ во много раз превосходит энергии, обусловленные слагаемыми H_{eZ} и H_{hf} , и можно воспользоваться начальными членами разложения матрицы плотности по формуле Кубо:

$$\exp(-\beta_0 H) = \exp(-\beta_0 H_{cr}) \times \left[1 - \int_0^{\beta_0} d\lambda H_{per}(\lambda) + \int_0^{\beta_0} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 H_{per}(\lambda_1) H_{per}(\lambda_2) - \dots \right], \quad (1.8)$$

где

$$H_{per}(\lambda) = \exp(\lambda H_{cr}) (H_{eZ} + H_{nZ} + H_{hf}) \exp(-\lambda H_{cr}) = g_J\mu_B\mathbf{HJ}(\lambda) - \gamma_I\hbar\mathbf{HI} + A_J\mathbf{JJ}(\lambda).$$

В первом приближении электронная намагниченность равна

$$\mathbf{M}_H = \tilde{\chi} \mathbf{H}, \quad \chi_{\alpha\beta} = g_J^2 \mu_B^2 \int_0^{\beta_0} d\lambda \operatorname{Sp} \left\{ \rho_0 J_\beta(\lambda) J_\alpha \right\}, \quad (1.9)$$

где ρ_0 — матрица плотности с невозмущенным гамильтонианом H_{cr} . Вычисления следа произведения матриц в представлении, в котором H_{cr} диагонально, т.е. с использованием уровней энергии и волновых функций из табл. 2, дают формулу Ван Флека для восприимчивости:

$$\chi_{\alpha\beta} = g_J^2 \mu_B^2 \frac{\sum_l \left[\exp(-\beta_0 E_l^0) \left\{ \beta_0 \sum_{l'} \langle l | J_\alpha | l' \rangle \langle l' | J_\beta | l \rangle + \langle l | J_\alpha C_l J_\beta + J_\beta C_l J_\alpha | l \rangle \right\} \right]}{\sum_l \exp(-\beta_0 E_l^0)}, \quad (1.10)$$

здесь

$$C_l = \sum_m \frac{|m\rangle\langle m|}{E_m^0 - E_l^0}, \quad (1.11)$$

$|l\rangle, |l'\rangle$ — состояния с одинаковой (невозмущенной) энергией E_l^0 . Для систем с немагнитным основным состоянием, которое реализуется в ван-Флековских парамагнетиках, формула (1.10) пригодна и при низких температурах ($\Delta \sim k_B T$), когда заселен лишь основной уровень. Для основного синглетного состояния в этом случае получаем не зависящую от температуры восприимчивость:

$$\chi_{\alpha\beta}^0 = g_J^2 \mu_B^2 T_{\alpha\beta}, \quad T_{\alpha\beta} = \langle 0 | J_\alpha C_0 J_\beta + J_\beta C_0 J_\alpha | 0 \rangle. \quad (1.12)$$

Величина ядерной намагниченности в первом приближении не отличается от обычной

$$\mathbf{m}_I^{(1)} = \frac{1}{3} I(I+1) \gamma_I^2 \hbar^2 \beta_0 \mathbf{H},$$

но преобладающим может оказаться вклад второго приближения:

$$m_I^{(2)} = \frac{1}{3} \gamma_I \hbar A_J g_J \mu_B I(I+1) \times$$

$$\int_0^{\beta_0} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \operatorname{Sp} \left\{ \rho_0 [J_\beta(\lambda_1) J_\alpha(\lambda_2) + J_\alpha(\lambda_1) J_\beta(\lambda_2)] \right\} H_\beta.$$

Простые вычисления приводят к следующему выражению для ядерной намагниченности:

$$\mathbf{m}_I = \mathbf{m}_I^{(1)} + \mathbf{m}_I^{(2)} = \frac{\gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{3} \left(1 + \frac{A_J}{g_J \mu_B \gamma_I \hbar} \tilde{\chi} \right) \mathbf{H}, \quad (1.13)$$

которое соответствует «усиленному» внешнему магнитному полю.

Вклады в $\mathbf{M}_J = \operatorname{Sp}(\rho \mathbf{M}_J)$ во втором и третьем порядках теории возмущений представляют собой намагниченность, наведенную на электронных оболочках ядерными моментами. Такой двукратно усиленный магнетизм оказывается особенно заметным при очень низких температурах ($\Delta \sim k_B T$). При этом условии расчет намагниченности упрощается вследствие того, что заселены лишь ядерные подуровни основного электронного синглета. Энергия и волновые функции ядерного мультиплета при $I = 1/2$ могут быть рассчитаны с помощью спинового гамильтониана

$$H_I = -\gamma_I \hbar \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{A_J g_J \mu_B}{\gamma_I \hbar} T_{\alpha\beta} \right) H_\alpha I_\beta = -\gamma_I \hbar \mathbf{H} (1 + \tilde{\alpha}) \mathbf{I} = -\hbar \mathbf{H} \tilde{\gamma} \mathbf{I}. \quad (1.14)$$

Здесь введены тензор парамагнитного сдвига ЯМР $\tilde{\alpha}$ и тензор эффективного гиромагнитного отношения $\tilde{\gamma}$. Гамильтониан (1.14) может быть переписан в виде

$$H_I = -\hbar \mathbf{H} \tilde{\gamma} \mathbf{I} = -\gamma_I \hbar \mathbf{H}' \mathbf{I} \quad (1.15)$$

путем введения так называемого «усиленного» магнитного поля \mathbf{H}' , направление которого в общем случае отличается от направления внешнего магнитного поля \mathbf{H} . Фактически, как это видно из

выражения (1.15), ось квантования Z ядерного спина совпадает с направлением «усиленного» магнитного поля. Расщепление ядерного дублета при произвольной ориентации внешнего магнитного поля равно

$$\hbar\omega_n = \gamma_I \hbar H', \quad H' = \sqrt{\mathbf{H}^2}, \quad (1.16)$$

а стационарные электронно-ядерные состояния могут быть записаны как

$$\begin{aligned} |01\rangle &= N_1 |0\rangle \left(\left| +\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{H'_x + iH'_y}{H'_z + H'} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right), \\ |02\rangle &= N_2 |0\rangle \left(\left| -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{H'_z - H'}{H'_x + iH'_y} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (1.17)$$

где N_1, N_2 — нормировочные множители. Если полностью пренебречь населенностью других электронно-ядерных состояний, то кроме (1.17) можно получить следующие выражения для намагниченности:

$$\mathbf{M} = \mathbf{m}_I + \mathbf{M}_J, \quad \mathbf{M}_J = \mathbf{M}_H + \mathbf{M}_I, \quad (1.18)$$

$$\mathbf{m}_I = \frac{\gamma_I \hbar}{2} \left(1 + \frac{A_J g_J \mu_B \tilde{T}}{\gamma_I \hbar} \right) \frac{\mathbf{H}}{H'} \operatorname{th} \frac{\hbar H'}{2kT}, \quad (1.19)$$

$$\mathbf{M}_H = g_J^2 \mu_B^2 \tilde{T} \mathbf{H} = \tilde{\chi}^0 \mathbf{H}, \quad (1.20)$$

$$\mathbf{M}_I = \frac{A_J g_J \mu_B}{\gamma_I \hbar} \tilde{T} \mathbf{m}_I =$$

$$= \frac{1}{2} A_J g_J \mu_B \tilde{T} \left(1 + \frac{A_J g_J \mu_B \tilde{T}}{\gamma_I \hbar} \right) \frac{\mathbf{H}}{H'} \operatorname{th} \frac{\gamma_I \hbar H'}{2kT}. \quad (1.21)$$

При высоких температурах ($k_B \gg \hbar\omega_0$) ядерная намагниченность, как и следовало ожидать, описывается (1.13). Направление \mathbf{m}_I в общем случае отличается от направления ван-флековской намагниченности \mathbf{M}_H . Обычно \mathbf{M}_H намного превосходит все остальные вклады в намагниченность иона, но, как отмечено еще в работе [27], при сверхнизких температурах, когда ядерная спиновая система заметно поляризуется даже слабым магнитным полем, возможно преобладание вклада \mathbf{M}_I . Высокая поляризация ядерной спиновой системы означает существенную разность в населенностях двух ядерных подуровней синглетного

состояния ван-флековского иона. Мы, забегая вперед, заметим, что в сильных магнитных полях электронные и ядерные состояния настолько сильно «перепутываются», что имеет смысл говорить об электронно-ядерных состояниях иона, и даже при низких температурах порядка 1 К населенности двух наинизших электронно-ядерных состояний довольно сильно различаются, и в этом смысле можно говорить о большой поляризации электронно-ядерной спиновой системы (см. разд. 2.4).

В рамках приближения второго порядка теории возмущений, использованного выше, спиновый гамильтониан ядер ^{169}Tm в кристалле этилсульфата тулия можно представить в виде

$$\begin{aligned} H_I &= -\gamma_{\perp} \hbar H (I_x \sin \theta \cos \varphi + I_y \sin \theta \sin \varphi) - \\ &\quad - \gamma_{\parallel} \hbar H I_z \cos \theta, \end{aligned} \quad (1.22)$$

где θ и φ — полярные углы вектора магнитного поля \mathbf{H} в системе главных осей тензора $\tilde{\gamma}$. Измерения ЯМР тулия в TmES при температурах 1,6–4,2 К [28,29] показали, что параметры спинового гамильтониана (1.22) отличаются более чем в 50 раз:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\gamma_{\parallel}}{2\pi} \right| &= 0,4802(5) \text{ кГц}/\text{Э}, \\ \left| \frac{\gamma_{\perp}}{2\pi} \right| &= 26,12(10) \text{ кГц}/\text{Э} \end{aligned} \quad (1.23)$$

(в кристалле LiTmF_4 аналогичные параметры равны соответственно 0,965 и 24,11 кГц/Э [29,30]). Из-за чрезвычайно сильной анизотропии эффективного гиромагнитного отношения угловая зависимость резонансного поля при фиксированной частоте спектрометра имеет очень узкий и резкий пик (рис. 4). Используя значения тензора эффективного гиромагнитного отношения (1.23), из формулы (1.14) легко получить главные значения тензора парамагнитного сдвига ЯМР при гелиевых температурах:

$$\alpha_{\parallel} = 0,364(2), \quad \alpha_{\perp} = 73,2(3). \quad (1.24)$$

Причину столь сильной анизотропии восприимчивости легко установить из вида волновых функций иона тулия (см. табл. 2): продольное поле (оператор J_z) примешивает к основному синглету $|0\rangle$ только высоколежащее состояние $|s\rangle$, тогда как поперечное поле (оператор J_x) связывает $|0\rangle$ с ближайшим возбужденным состоянием — дублетом $|d_{1,2}\rangle$.

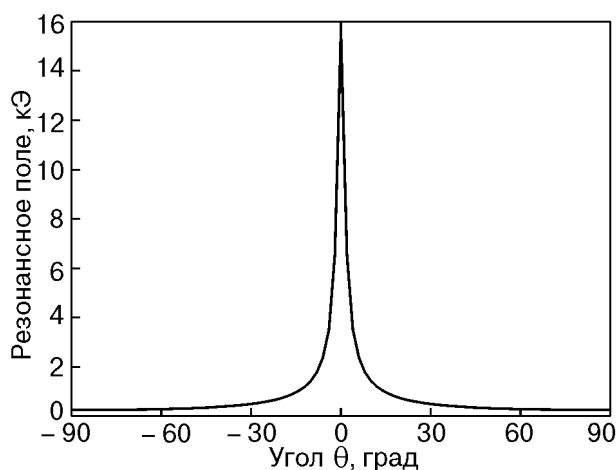


Рис. 4. Угловая зависимость величины резонансного поля в кристалле этилсульфата тулия при фиксированной частоте спектрометра 7,5 МГц.

1.3. Некоторые особенности поведения электронно-ядерной спиновой системы кристалла двойного фторида тулия LiTmF_4

В кристаллическом электрическом поле тетрагональной симметрии, реализуемой в кристалле LiTmF_4 , нижний мультиплетный уровень 3H_6 ($J = 6$) иона Tm^{3+} расщепляется на семь синглетов и три дублета. Соответствующий гамильтониан кристаллического поля имеет вид

$$H_{\text{cr}} = \alpha B_{20} O_2^0 + \beta B_{40} O_4^0 + \beta (B_{44} O_4^4 + i B_{4-4} O_4^{-4}) + \gamma (B_{60} O_6^0 + B_{64} O_6^4 + i B_{6-4} O_6^{-4}), \quad (1.25)$$

значения параметров кристаллического поля приведены в табл. 3. Уровни энергии и волновые функции иона Tm^{3+} , рассчитанные с помощью этого гамильтониана, а также экспериментально измеренные значения уровней энергии приведены в табл. 4. Как видно из этой таблицы, в двойном фториде тулия при низких температурах заселены основной синглет и первый возбужденный дублет, так что в отношении электронно-ядерных состояний ситуация идентична рассмотренной нами подробно выше для TmES .

Характерной особенностью двойного фторида тулия является достаточно сильное взаимодействие $4f$ -электронной оболочки иона Tm^{3+} с деформациями кристаллической решетки, что приводит

Таблица 3

Параметры кристаллического поля (в см^{-1}) в двойном фториде LiTmF_4 по данным работы [31]

B_{20}	B_{40}	B_{60}	B_{44}	B_{4-4}	B_{64}	B_{6-4}
184	-89,6	-4,06	-727	-628,5	-328	-284

Таблица 4

Уровни энергии и волновые функции иона Tm^{3+} в кристаллическом поле в двойном фториде тулия LiTmF_4

Энергия, см^{-1}		Волновые функции
Расчет ([32] и данная работа)	Эксперимент [31,33]	
437,6	—	$(0,18 - 0,18i) -6\rangle + (0,66 - 0,05i) -2\rangle + (-0,52 - 0,39i) 2\rangle + (-0,06 - 0,25i) 6\rangle$
426,8	—	$(-0,06 + 0,65i) -4\rangle + (0,22 - 0,32i) 0\rangle + (-0,63 + 0,16i) 4\rangle$
412,9	—	$(-0,64 + 0,55i) -3\rangle + 0,54 1\rangle + (-0,03 - 0,02i) 5\rangle;$ $(-0,006 + 0,03i) -5\rangle + (0,41 - 0,35i) -1\rangle - 0,84 3\rangle$
384,6	—	$(0,006 - 0,03i) -3\rangle + (-0,01 + 0,01i) 1\rangle - 0,99 5\rangle;$ $(-0,77 + 0,62i) -5\rangle - 0,01 -1\rangle + (0,02 + 0,02i) 3\rangle$
371,8	363	$(0,63 - 0,32i) -4\rangle + (-0,45 - 0,58i) 4\rangle$
321,5	319	$(-0,38 - 0,59i) -6\rangle + (0,02 - 0,11i) -2\rangle + (0,08 - 0,07i) 2\rangle + 0,7 6\rangle$
294,4	282	$(0,14 - 0,64i) -6\rangle + (-0,21 + 0,16i) -2\rangle + (0,26 - 0,02i) 2\rangle + (-0,46 - 0,46i) 6\rangle$
60,61	56	$-0,27 -4\rangle + (-0,7 - 0,6i) 0\rangle + (-0,04 - 0,27i) 4\rangle;$
31,12	31	$ d_1\rangle = -0,004 -5\rangle + (-0,66 - 0,52i) -1\rangle + (-0,1 - 0,53i) 3\rangle;$ $ d_2\rangle = -0,54 -3\rangle + (-0,64 - 0,55i) 1\rangle + 0,004i 5\rangle$
0	0	$ 0\rangle = (-0,06 - 0,09i) +6\rangle + (-0,1 - 0,69i) 2\rangle + (-0,53 - 0,46i) -2\rangle + 0,11 2\rangle$

Примечание: Волновые функции, приведенные в [32], уточнены в настоящей работе.

к явлению гигантской магнитострикции [32]. Поэтому для корректного рассмотрения уровней энергии иона тулия в LiTmF_4 во внешнем магнитном поле необходим учет электрон-деформационного взаимодействия (см. обзор [6] и разд. 2.2 настоящего обзора).

2. Диэлектрические ван-флековские парамагнетики в сильных магнитных полях

2.1. Энергетический спектр ван-флековского иона

В магнитных полях свыше 5 Тл, когда зеемановская энергия ван-флековского иона (гамильтониан H_{eZ} в (1.1)) становится сравнимой с расстояниями между энергетическими уровнями штарковской структуры, определяемой слагаемым H_{cr} в (1.1), теория возмущений, обычно используемая при вычислениях магнитных характеристик ван-флековского иона, становится неприменимой и возникает задача об исследовании влияния внешнего магнитного поля на состояния ван-флековского парамагнитного иона. Сильные магнитные поля должны изменять как энергетические интервалы между уровнями штарковской структуры, так и вид соответствующих волновых функций. Последнее может привести к качественно новым эффектам, так как сильное перемешивание волновых функций в пределах основного мультиплета изменяет правила отбора для резонансных переходов. Отметим здесь, что мы по-прежнему рассматриваем основной мультиплет, так как расстояние между соседними термами обычно составляет десятки тысяч обратных сантиметров, что существенно превышает зеемановскую энергию иона. С принципиальной точки зрения наши расчеты, методика и результаты которых описаны ниже, без особых трудностей могут быть обобщены на случай учета перемешивания магнитным полем состояний различных термов. Однако подобные расчеты достаточно громоздки, и для более наглядной иллюстрации влияния сильных магнитных полей на свойства ВФП мы ограничимся рассмотрением состояний только основного мультиплета.

Для иона Tm^{3+} в кристалле TmES в пределах основного мультиплета спиновый гамильтониан может быть записан в виде

$$H = H_{cr} + H_{eZ} = \alpha B_{20} O_2^0 + \beta B_{40} O_4^0 + \gamma (B_{60} O_6^0 + B_{66} O_6^6) + g_J \mu_B \mathbf{H}_0 \mathbf{J}, \quad (2.1)$$

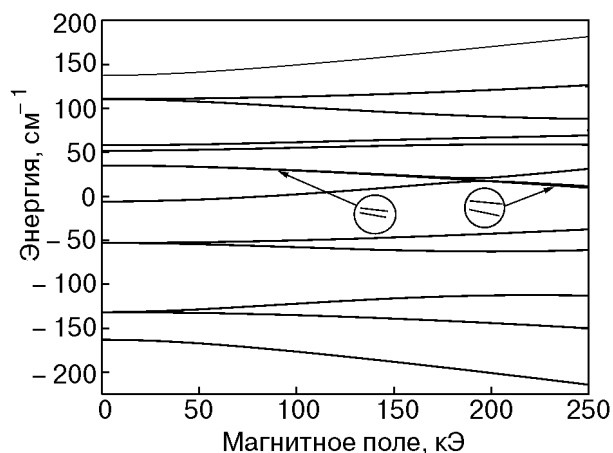


Рис. 5. Положения уровней энергии штарковской структуры иона Tm^{3+} (основной терм 3H_6 , $J = 6$) в кристалле TmES в зависимости от величины магнитного поля, направленного перпендикулярно кристаллографической оси c [11].

где $J = 6$, значения коэффициентов Стивенса α , β , γ , операторы O_k^q и величины параметров кристаллического поля B_{kq} приведены при обсуждении формулы (1.2). Для простоты пока пренебрегаем сверхтонким и ядерным зеемановским взаимодействиями, влияние которых будет исследовано в разд. 2.5. Собственные состояния и соответствующие им значения энергий гамильтониана (2.1) находятся путем численной диагонализации матрицы 13×13 ($J = 6$) при произвольно заданных значении и направлении магнитного поля \mathbf{H}_0 . На рис. 5 показана полученная полевая зависимость энергетических уровней штарковской структуры при ориентации магнитного поля перпендикулярно кристаллографической оси c . Видно, что сильные магнитные поля приводят не только к расщеплению состояний и изменению интервалов между энергетическими уровнями, но и к изменению порядка следования уровней. При гелиевых температурах магнитные свойства иона определяются нижними уровнями: синглетом $|g\rangle$ и первым возбужденным дублетом $|d_{1,2}\rangle$, расщепленным магнитным полем. Полученные путем численной диагонализации волновые функции гамильтониана (2.1) позволяют вычислить матричные элементы произвольных операторов, в том числе и операторов углового момента иона. Подобные вычисления показывают, что магнитные дипольные переходы между синглетным состоянием и состояниями дублета могут быть индуцированы переменным магнитным полем \mathbf{H}_1 в соответствующей ориентации. Так, если принять направление постоянного магнитного поля за ось

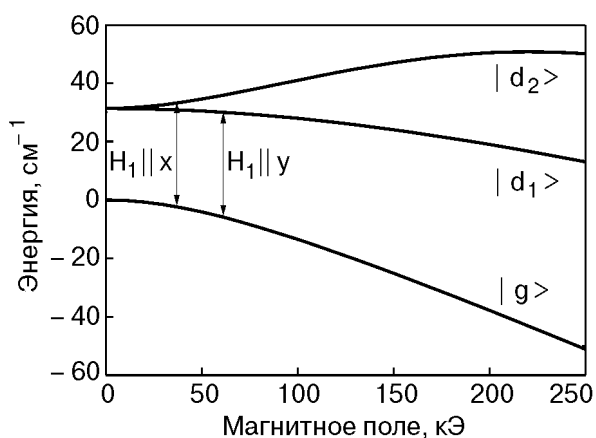


Рис. 6. Положения трех нижних энергетических уровней основного мультиплета 3H_6 иона Tm^{3+} в $TmES$ в магнитном поле $\mathbf{H}_0 \perp c$. Показаны также резонансные переходы для частоты линии молекулярного газового лазера равной 1043,45 ГГц и поляризация переменного поля \mathbf{H}_1 при условии, что $\mathbf{H}_0 \parallel x$ [11,12].

x , то переменное магнитное поле, направленное вдоль оси y , будет индуцировать переходы $|g\rangle \rightarrow |d_1\rangle$, в то время как переменное магнитное поле, ориентированное вдоль оси x (т.е. $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{H}_1$), будет индуцировать переходы на другой подуровень возбужденного дублета $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$. Соответствующие частоты переходов лежат в далекой инфракрасной области, что позволяет ставить задачу экспериментального наблюдения таких резонансных переходов с использованием лазерных источников далекого инфракрасного излучения. На рис. 6 показаны положения трех нижних энергетических уровней иона Tm^{3+} в зависимости от величины магнитного поля и переходы для частоты линии молекулярного газового лазера (рабочее вещество – тридейтерометанол CD_3OH) равной 1043,45 ГГц.

2.2. Высокочастотный ЭПР ионов тулия в кристаллах этилсульфата тулия и лантана

Для наблюдения предсказанного высокочастотного ЭПР кристаллы этилсульфата лантана с примесью ионов тулия ($LaES:Tm^{3+}$) и этилсульфата тулия $TmES$ помещали внутрь волновода в центральную часть сверхпроводящего соленоида таким образом, чтобы $\mathbf{H}_0 \perp c$, а ось волновода совпадала с направлением \mathbf{H}_0 [12]. Для распространяющихся вдоль оси волновода плоских волн последнее условие означает, что $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$, однако в волноводе направление распространения далекого инфракрасного излучения не обязательно совпадает с осью волновода, так что направление

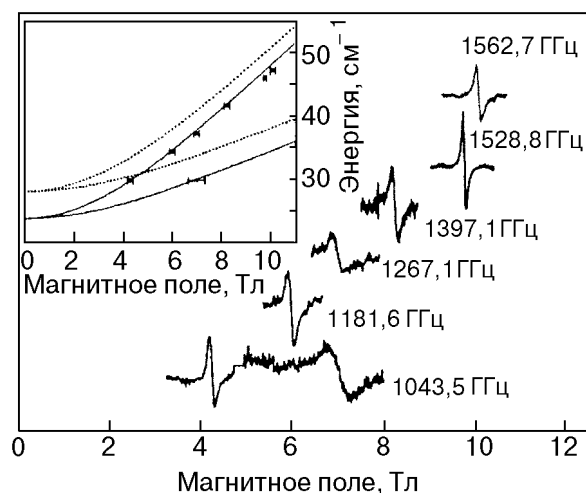


Рис. 7. Спектры ЭПР для системы $LaES:Tm^{3+}$ (из работы [12]). На вставке показаны экспериментальные положения резонансных линий и теоретические кривые с использованием параметров кристаллического поля [24] (пунктирные линии) и параметров, «уменьшенных» с учетом разницы ионных радиусов (сплошные линии).

переменного магнитного поля \mathbf{H}_1 точно не известно.

Для получения излучения в далекой инфракрасной области использовался молекулярный газовый лазер с накачкой CO_2 -лазера: при генерации излучения с частотами 1043,45 и 1181,587 ГГц в качестве рабочего вещества лазера выбирался тридейтерометанол CD_3OH , а для генерации излучения с частотами 1267,08, 1397,12, 1528,77 и 1562,66 ГГц – дифторметан CH_2F_2 .

На рис. 7 показаны сигналы высокочастотного ЭПР в разбавленной системе $LaES:Tm^{3+}$ при температуре 1,2 К. На частоте 1043,45 ГГц наблюдались два сигнала ЭПР, соответствующие переходам из синглетного состояния в одно из состояний возбужденного дублета, в то время как для других частот из-за ограниченности величины магнитного поля сверхпроводящего соленоида наблюдался только переход в верхнее состояние дублета. Линии ЭПР имели приблизительно лоренцеву форму с шириной около 20 ГГц для переходов в верхнее состояние дублета и 30 ГГц для переходов в нижнее состояние. Хотя ядерный спин ${}^{169}Tm$ равен 1/2, сверхтонкая структура линий ЭПР не наблюдалась из-за малости сверхтонкого взаимодействия. Разница в интенсивностях двух линий ЭПР на частоте 1043,45 ГГц (интегральная интенсивность линии «низкополевого» перехода $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$ в 10 раз меньше интенсивности «высокополевого» перехода $|g\rangle \rightarrow |d_1\rangle$)

может быть объяснена тем фактом, что y -компонента поля \mathbf{H}_1 (индуцирующая переходы $|g\rangle \rightarrow |d_1\rangle$) во много раз больше x -компоненты (индуцирующей переходы $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$), поскольку последняя направлена вдоль оси волновода, т.е. вдоль направления распространения излучения.

На вставке рис. 7 показаны определенные из эксперимента положения резонансных линий и теоретические кривые энергий переходов, вычисленные с использованием параметров кристаллического поля из [24] (пунктирные линии). Видно, что расчетные кривые довольно сильно отличаются от наблюдаемых зависимостей энергий переходов. Гораздо лучшее согласие теоретических кривых с экспериментальными точками получается, если использовать параметры кристаллического поля для концентрированной системы TmES, одинаковым образом уменьшенные ввиду разницы в ионных радиусах Tm^{3+} и La^{3+} . Наилучшее согласие достигается при 9% уменьшении (сплошные линии на вставке рис. 7), что дает для параметров кристаллического поля следующие значения: $B_{20} = 118,8 \text{ см}^{-1}$, $B_{40} = -60 \text{ см}^{-1}$, $B_{60} = -26 \text{ см}^{-1}$ и $B_{66} = 388,8 \text{ см}^{-1}$. В нулевом магнитном поле расщепление ΔE между синглетным состоянием и первым возбужденным дублетом при этих значениях параметров кристаллического поля составляет $28,9 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 8 (кривые 1) представлены сигналы высокочастотного ЭПР ионов Tm^{3+} в кристалле этилсульфата тулия TmES при температуре 1,2 К. По-видимому, сложную структуру сигнала следует отнести к эффектам влияния спин-спиновых и спин-фононных взаимодействий. По мере повы-

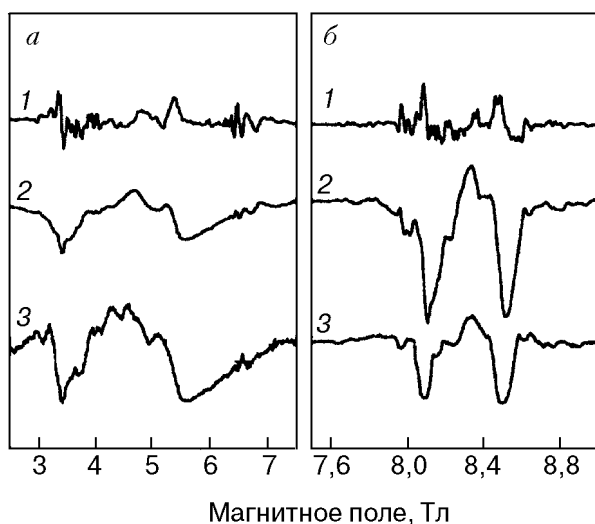


Рис. 8. ЭПР спектр (1), интегральный спектр (2), спектр «прямого» поглощения (3) в кристалле TmES на частотах 1043,45 (а) и 1397,12 ГГц (б) при $\mathbf{H}_0 \perp c$ и температуре 1,2 К (из работы [12]).

шения температуры эта сложная структура сигнала ЭПР становилась все менее заметной, так что при 20 К сигналы для обоих переходов $|g\rangle \rightarrow |d_1\rangle$ и $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$ не имели никакой структуры. Интегральный спектр (см. рис. 8, кривые 2) представляется более простым для анализа. Отметим, что в данной системе поглощение переменного поля достаточно сильно, так что появляется возможность «прямого» наблюдения поглощения без использования модуляции магнитного поля. Интегральный спектр ЭПР хорошо коррелировал с полученным сигналом «прямого поглощения» (рис. 8, кривые 3). Значения резонансных магнитных полей достаточно легко определяются из полученных довольно асимметричных линий поглощения.

Для перехода $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$ наблюдалось неожиданное расщепление линии на частоте 1043,45 ГГц и особенно на частоте 1397,12 ГГц (см. рис. 8, кривые 3). Это послужило поводом для проведения дополнительных исследований спектров поглощения с помощью фурье-спектрометра дальнего инфракрасного диапазона (Bruker IFS113v) при температурах жидкого гелия в магнитных полях до 10,53 Тл. Результаты этих исследований представлены на рис. 9. В нулевом магнитном поле видна только одна линия поглощения, соответствующая переходу между синглетным основным состоянием и нерасщепленным дублетным состоянием с энергией перехода $\Delta E = 31,3 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с вычислениями штарковской структуры, оптическими исследованиями и результатами «усиленного» ЯМР [4]. В магнитном поле свыше 2 Тл, приложенном перпендикулярно кристаллографической оси c , линия погло-

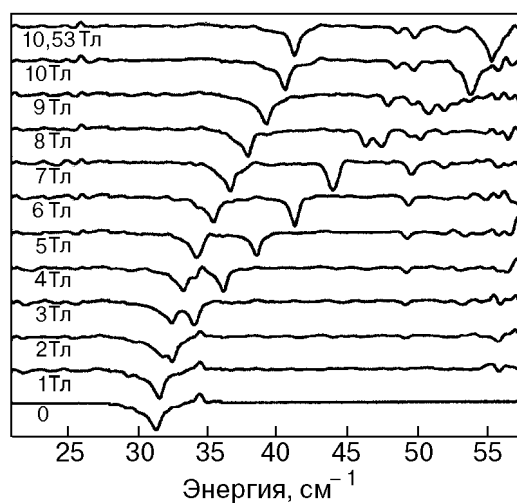


Рис. 9. Спектры поглощения в кристалле TmES, полученные с помощью инфракрасного фурье-спектрометра при $\mathbf{H}_0 \perp c$ и температуре 4,2 К (из работы [12]).

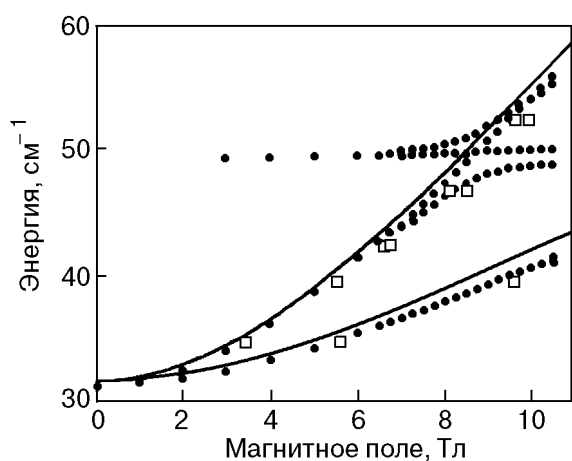


Рис. 10. Энергии переходов между синглетом и состояниями первого возбужденного дублета в кристалле TmES: (●) — данные инфракрасной фурье-спектроскопии, (□) — данные высокочастотного ЭПР, сплошная линия — расчет из работы [12].

щения расщепляется, в полном согласии с нашими расчетами, приведенными в разд. 2.1. При более сильных полях в спектре появляется («возгорается») дополнительная линия поглощения с энергией 49 см^{-1} , положение которой вначале не зависит от магнитного поля. По этой причине естественно отнести эту линию к некоторому колебательному или фононному уровню. В кристалле этилсульфата тулия колебательные уровни энергии, близкие к 49 см^{-1} , наблюдались в [34]. Однако в магнитных полях свыше 6 Тл как линия перехода $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$, так и эта линия колебательного уровня начинают расщепляться, демонстрируя при этом удивительное «кросс-антикросс» поведение, причины которого детально обсудим в следующем разделе. Отметим только, что, скорее всего, подобное поведение обусловлено взаимодействием между $4f$ -электронной оболочкой и фононами в кристалле TmES.

В целом следует сказать, что результаты исследований влияния сильных магнитных полей на уровни энергии ван-Флекковского иона Tm^{3+} в кристалле, полученные методами инфракрасной фурье-спектроскопии и высокочастотного ЭПР, а также наши теоретические расчеты хорошо согласуются друг с другом (рис. 10). В магнитных полях до 6 Тл состояния иона хорошо описываются одночастичным гамильтонианом (2.1), что, по видимому, связано с довольно большим расстоянием между ближайшими ионами тулия (7 \AA). Однако в более сильных магнитных полях одночастичное приближение не справедливо и расщепление линии перехода $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$, так же как и удивительное «кросс-антикросс» поведение, не

могут быть объяснены без учета спин-спиновых и спин-фононных взаимодействий.

2.3. Высокочастотный ЭПР ионов тулия в кристаллах двойного фторида тулия

Как уже отмечалось выше, измерения магнито-стрикции монокристаллов LiTmF_4 в магнитных полях с индукцией 2–4 Тл показали, что индуцированные полем деформации достигают гигантских величин порядка 10^{-3} [32]. Поэтому теоретическое изучение поведения уровней энергии иона тулия в сильных магнитных полях требует самосогласованного учета электрон-деформационного взаимодействия, константы которого зависят от величины приложенного магнитного поля. Ввиду того, что ион тулия в кристалле LiTmF_4 располагается в позициях с локальной симметрией S_4 , положение уровней энергии иона тулия зависит от направления магнитного поля в плоскости, перпендикулярной локальной оси симметрии. Если для простоты расчетов пренебречь изменением упругих постоянных с магнитным полем, то поведение нижних уровней энергии ос-

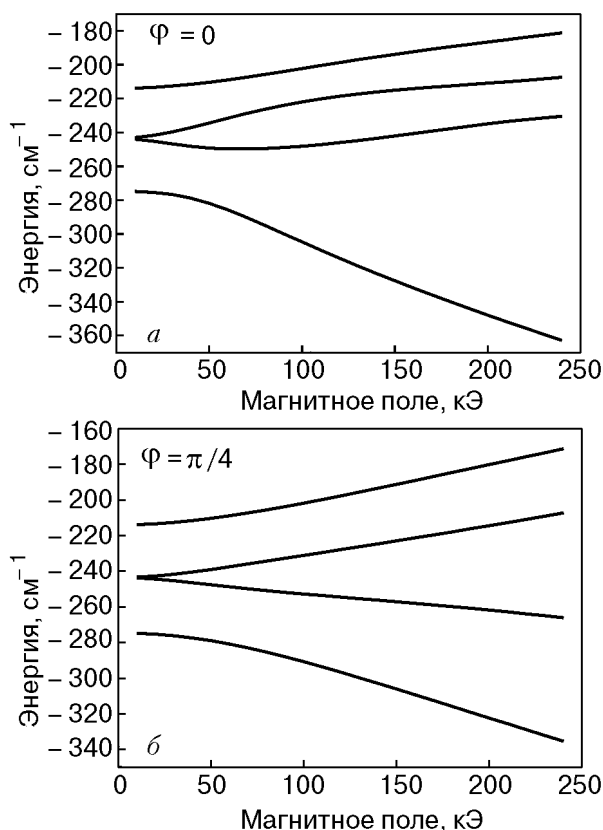


Рис. 11. Полевая зависимость нижних уровней основного мультиплетта иона $\text{Tm}^{3+}(^3H_6)$ в монокристалле LiTmF_4 при различных ориентациях магнитного поля в плоскости, перпендикулярной оси c : вдоль оси x (а), под углом $\varphi = \pi/4$ относительно оси x (б).

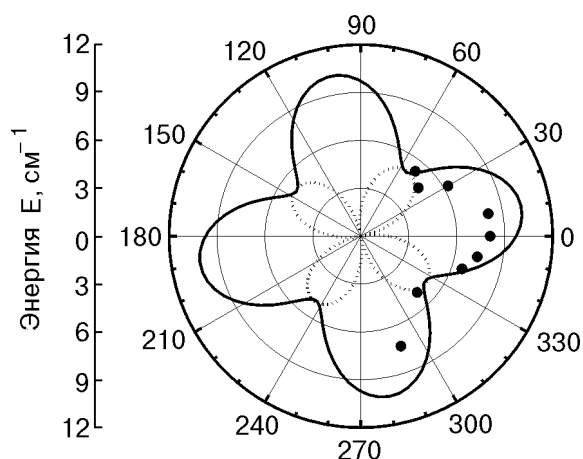


Рис. 12. Угловая зависимость расщепления дублета $\Gamma_{34}^1(^3H_6)$ в поле, перпендикулярном оси симметрии кристалла $LiTmF_4$ ($H_0 = 4,05$ Тл).

нового мультиплета 4H_6 иона тулия — основного синглета Γ_2^1 и первых возбужденных дублета Γ_{34}^1 (30 см^{-1}) и синглета Γ_1^1 (60 см^{-1}) — зависит от величины и направления магнитного поля \mathbf{H}_0 , как показано на рис. 11. Расщепление некрамерсова дублета вследствие непосредственного (зеemanовского) взаимодействия электронного магнитного момента с магнитным полем, перпендикулярным оси симметрии кристаллического поля, возможно лишь при смешивании дублета с синглетными состояниями и является нелинейной четной функцией напряженности поля. Вычисленные величины соответствующих расщеплений представлены на рис. 12 и 13 пунктирными кривыми. Оказалось возможным измерить в спектрах люминесценции расщепление линии, соответствующей переходу $\Gamma_1^1(^3H_4) \rightarrow \Gamma_{34}^1(^3H_6)$ с основного подуровня мульт-

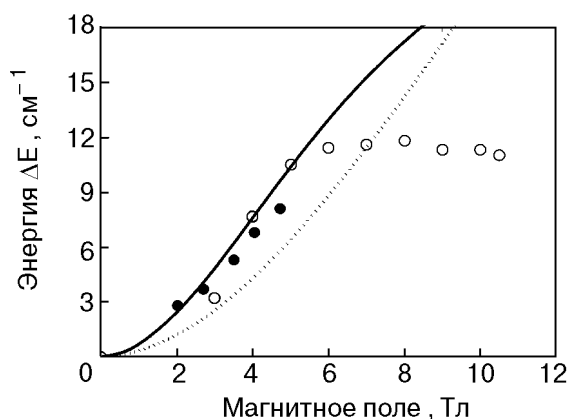


Рис. 13. Зависимость расщепления дублета $\Gamma_{34}^1(^3H_6)$ от величины магнитного поля \mathbf{H}_0 при ориентации поля в базисной плоскости под углом 342° к оси $[100]$ (○) — по данным ЭПР, (●) — по данным люминесценции.

типлета 3H_4 , в магнитном поле, приложенном перпендикулярно оси симметрии кристалла, в зависимости от величины и направления поля в базисной плоскости при температуре $4,2\text{ К}$ [35]. Результаты измерений представлены на рис. 12 и 13. Измеренные величины расщеплений отличаются от соответствующих характеристик спектра изолированного РЗ иона в магнитном поле вследствие линейного взаимодействия некрамерсова дублета с деформациями $e_{xx} - e_{yy}$ и e_{xy} [36], которые индуцируются полем в концентрированном парамагнетике. Вычисленные величины расщеплений (сплошные кривые на рис. 12 и 13, изменения упругих постоянных в магнитном поле не учитывались) с использованием постоянных электрон-деформационного взаимодействия, полученных в рамках полуфеноменологической модели кристаллического поля, удовлетворительно согласуются с данными измерений в полях $H_0 < 6$ Тл.

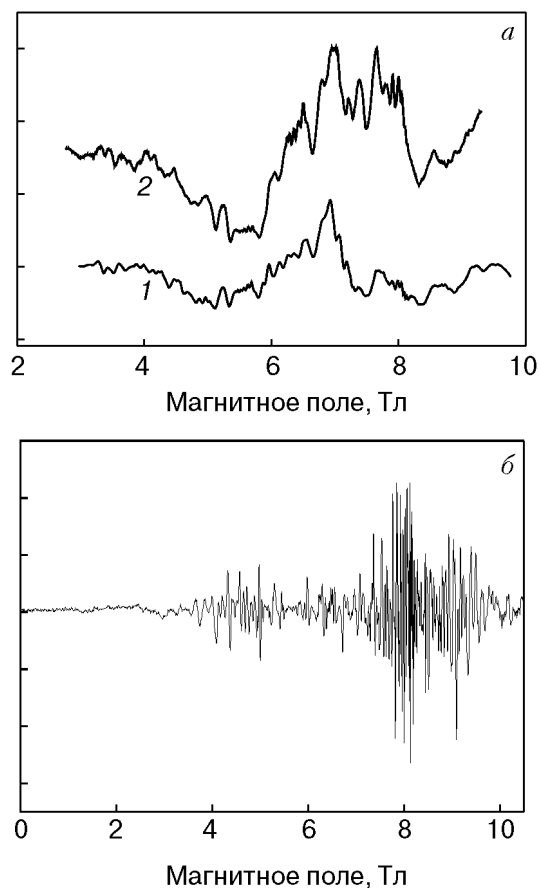


Рис. 14. Спектр высокочастотного ЭПР (1) и прямого поглощения дальнего инфракрасного излучения (2) в кристалле $LiTmF_4$ на частоте $1397,1186\text{ ГГц}$ в магнитном поле \mathbf{H}_0 , перпендикулярном оси c , при температуре $1,3\text{ К}$ (а); ЭПР спектр ионов Tm^{3+} в кристалле $LiTmF_4$ при малой модуляции и медленной развертке магнитного поля (б).

Наличие электрон-фононного и достаточно сильного спин-спинового (расстояние между ионами тулия в LiTmF_4 почти вдвое меньше, чем в TmES) взаимодействий приводит к усложнению формы как линии высокочастотного ЭПР, так и линии «прямого» поглощения далекого инфракрасного излучения (рис. 14). Тем не менее энергии переходов с основного синглетного состояния на состояния первого возбужденного дублета удалось определить, эти данные представлены на рис. 13 открытыми символами. Как видно на рис. 14,а, форма линии высокочастотного ЭПР ионов Tm^{3+} в кристалле LiTmF_4 является сложной, что, на наш взгляд, обусловлено переходными процессами в системах спин-спиновых и спин-фононных взаимодействий. Специально проведенная запись спектров ЭПР ионов Tm^{3+} при малой модуляции и медленной развертке магнитного поля подтвердила наши предположения (см. рис. 14,б). К сожалению, на данном этапе мы еще далеки от полного понимания всех процессов, определяющих форму линии, и это представляет собой предмет отдельных исследований высокочастотного ЭПР в концентрированных диэлектрических ВФП.

Другим, весьма интересным проявлением сильного электрон-деформационного взаимодействия в кристаллах фторида тулия являются индуцированные магнитным полем (в полях около 5 Тл) структурные фазовые переходы, обнаруженные в [37,38] (подобные индуцированные магнитным полем структурные фазовые переходы в фосфате тулия TmPO_4 наблюдались в [39]). Но поскольку физические особенности таких фазовых переходов до сих пор являются предметом интенсивного изучения, в представленном обзоре эти вопросы не рассматриваются.

2.4. Связанные 4f-электрон-фононные возбуждения в TmES

2.4.1. *Электрон-фононное взаимодействие в диэлектрических ВФП.* Эффекты электрон-фононного взаимодействия в РЗ соединениях исследуются в течение длительного периода. Среди различных проявлений взаимодействия между оптическими или акустическими фононами и локализованными 4f-электронами необходимо, прежде всего, упомянуть кооперативный эффект Яна–Теллера — фазовый переход, наблюдаемый в некоторых РЗ цирконах, пниктидах и шпинелях [9]. Этот фазовый переход заключается в «замораживании» статической деформации кристаллической решетки и одновременной ориентации электрических и магнитных мультипольных мо-

ментов РЗ ионов и может рассматриваться как результат косвенного взаимодействия РЗ ионов через поле фононов.

Другой эффект взаимодействия между мультипольными моментами РЗ ионов в основном состоянии и оптическими фононами наблюдается в ряде РЗ трифторидов и трихлоридов во внешнем магнитном поле при низких температурах (например, в парамагнетиках CeF_3 [40], CeCl_3 [41], в изинговском ферромагнетике LiTbF_4 [42]). Если магнитное поле и температура таковы, что возможно упорядочение магнитных моментов РЗ ионов во внешнем поле, то благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию это будет приводить также и к упорядочению мультипольных моментов, что вызывает, в свою очередь, изменения в фононном спектре даже в отсутствие кооперативного эффекта Яна–Теллера. В частности, методами рамановской и инфракрасной спектроскопии было обнаружено расщепление двукратно вырожденных фононных состояний в магнитном поле [41,42], описываемое следующим выражением:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_s \operatorname{th} \left(\frac{g\mu_B B}{kT} \right), \quad (2.2)$$

где g — g -фактор основного электронного состояния; $\Delta\omega_s$ — максимальное значение расщепления. Кроме того, в упомянутых соединениях наблюдался эффект «антикроссинга» между оптическими фононами и возбуждениями в системе 4f-электронов. 4f-электрон-фононное взаимодействие проявляет себя и в РЗ соединениях, где магнетизм основного электронного состояния отсутствует. Так, например, в ВФП PrF_3 наблюдались расщепление двукратно вырожденных фононных состояний в магнитном поле и коллективные 4f-электронные возбуждения френкелевского типа [43–45].

Рассмотрим эффект резонансного взаимодействия между 4f-электронами и оптическими фононами в этилсульфате тулия TmES . Электрон-фононное взаимодействие в кристаллах этилсульфатов являлось предметом изучения и ранее и проявлялось, например, в эффективном обменном взаимодействии через поле фононов между РЗ крэммеровскими ионами Ce^{3+} под давлением [46]. В разд. 2.2 изложены наши результаты первого наблюдения электронного парамагнитного резонанса и инфракрасного поглощения в TmES за счет переходов между синглетным основным состоянием и первым возбужденным дублетом ван-Флековского иона Tm^{3+} в магнитном поле до 10,5 Тл. При этом в экспериментах по инфракрасному по-

глощению в магнитных полях свыше 2 Тл появлялась дополнительная линия поглощения около 49 см^{-1} (см. рис. 9), положение которой в полях до 6 Тл не зависело от магнитного поля, и эта линия была отнесена к фоновому уровню. В полях свыше 6 Тл дополнительная фоновая линия и линия, соответствующая переходу в штарковской структуре иона Tm^{3+} из синглетного основного состояния в одно из состояний ближайшего дублета, вырождение которого снималось магнитным полем, начинали расщепляться, приводя при этом к удивительному «кросс-антикросс» поведению в полях около 8,5 Тл (рис. 10). Это также проявляло себя в достаточно сложной структуре спектра ЭПР (см. рис. 8). Подобное поведение невозможно описать без учета спин-фононного и спин-спинового взаимодействий. В [47] нами была предложена простая модель описания «кросс-антикросс» поведения, которая основана на представлении о резонансном взаимодействии между $4f$ -электронами и оптическими фононами и дает хорошее согласие с экспериментальными данными.

2.4.2. *Модельный гамильтониан задачи.* Влияние сильных магнитных полей (> 5 Тл) на штарковскую структуру иона Tm^{3+} в кристалле TmES (основной терм ${}^3H_6(J=6)$) исследовано нами в разд. 2.1. При гелиевых температурах магнитные свойства ионов определяются тремя нижними уровнями: немагнитным синглетом $|g\rangle$ и первым возбужденным дублетом $|d_{1,2}\rangle$, расщепленным магнитным полем. Поскольку расстояния между $|g\rangle$ и $|d_1\rangle$, $|d_2\rangle$ в таких магнитных полях более 30 см^{-1} ($\approx 45 \text{ К}$), при $T = 4,2 \text{ К}$ практически заселен только основной синглет. На рис. 15 видно, что магнитный момент иона Tm^{3+} при 4,2 К полностью определяется магнитным моментом синглетного состояния, в то время как, например, при температуре 30 К существен вклад возбужденных состояний дублета. Переходы на подуровни возбужденного дублета могут быть индуцированы осциллирующим магнитным полем, соответственно направленным относительно внешнего магнитного поля [11,12]. Зависимость поляризационного магнитного момента (обусловленного перемешиванием волновых функций состояний штарковской структуры за счет зеемановского взаимодействия с внешним магнитным полем) от величины магнитного поля \mathbf{B}_0 для каждого из состояний иона Tm^{3+} $|g\rangle$, $|d_1\rangle$ и $|d_2\rangle$ приведена на рис. 15. Отчетливо видно, что магнитные моменты в основном синглетном состоянии и в возбужденных дублетных состояниях отличаются. Это означает, что переход иона Tm^{3+} из $|g\rangle$ в $|d_1\rangle$ или $|d_2\rangle$ сопровож-

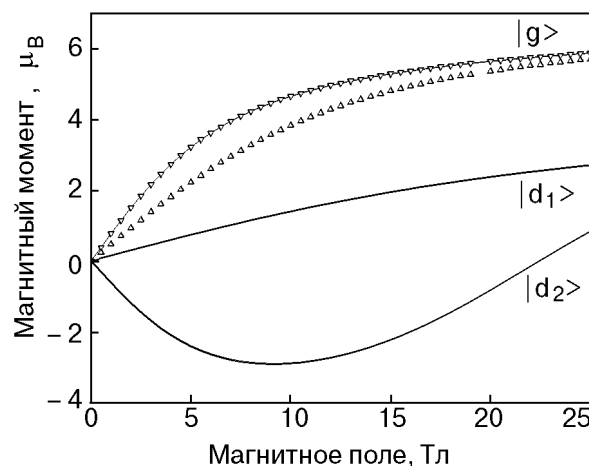


Рис. 15. Полевая зависимость магнитных моментов состояний иона Tm^{3+} $|g\rangle$, $|d_1\rangle$ и $|d_2\rangle$ (сплошные линии) и среднего магнитного момента иона Tm^{3+} при $T = 4,2 \text{ К}$ (∇) и 30 К (Δ) (из работы [47]).

дается изменением магнитного момента, и каждый из таких переходов можно рассматривать как переход в двухуровневой системе. Таким образом, если дополнительно учесть, что, согласно [48], время жизни ионов тулия в возбужденных состояниях достаточно короткое, то можно предположить, что в экспериментальных условиях в [12] число ионов в возбужденных состояниях $|d_1\rangle$ и $|d_2\rangle$ мало, так что можно использовать представление об элементарных возбуждениях и ввести два типа не взаимодействующих между собой возбуждений, соответствующих каждому из возбужденных состояний дублета. Поскольку в эксперименте наблюдалось «кросс-антикросс» поведение для фоновой линии и перехода $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$, в дальнейшем ограничимся рассмотрением одного типа элементарных возбуждений, соответствующих этому переходу и описываемых эффективным гамильтонианом

$$H_{d2} = \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}}(B) a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}. \quad (2.3.a)$$

Здесь $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ и $a_{\mathbf{q}}$ — бозе-операторы рождения и уничтожения возбуждений с волновым вектором \mathbf{q} (бозе-статистика выбрана по соображениям, что состояния «двухуровневой системы» $|g\rangle$ и $|d_2\rangle$ можно описать с помощью эффективного спина $S = 1/2$ и ввиду малости числа возбуждений использовать преобразование Холстейна–Примакова); $\epsilon_{\mathbf{q}}(B)$ — спектр элементарных возбуждений в зависимости от магнитного поля \mathbf{B} . В экспериментах по инфракрасному поглощению при гелиевых температурах одночастичные возбуждения появ-

ляются только в центре зоны Бриллюэна ($\mathbf{q} = 0$), так что опустим суммирование по волновым векторам в (2.3.а) и используем гамильтониан

$$H_{d2} = \varepsilon(B)a^+a, \quad (2.3.6)$$

где функция $\varepsilon(B)$ находится из эксперимента [12] (пунктирная линия на рис. 16).

«Возгорание» фононной линии (49 см^{-1}) в магнитных полях свыше 2 Тл, на наш взгляд, связано с ростом поляризационного момента иона Tm^{3+} и является одним из проявлений $4f$ -электрон-фононного взаимодействия. А именно, либо достаточно большой поляризационный момент в основном синглетном состоянии может привести к «замораживанию» статической деформации и появлению локализованных фононов, либо эти фононы появляются в результате переориентации магнитного момента иона при переходе его за счет переменного магнитного поля из синглетного состояния в состояние возбужденного дублета (см. рис. 15, магнитные моменты в состояниях $|g\rangle$ и $|d_2\rangle$ противоположны по знаку). Ответ на вопрос, какой из этих двух механизмов является эффективным, могут дать эксперименты по исследованию зависимости интенсивности фононной линии от амплитуды переменного магнитного поля (интенсивности облучения кристалла лазером в далеком инфракрасном диапазоне). При этом понятно, что число этих фононов зависит как от числа ионов тулия в возбужденном состоянии, так и от величины их поляризационного момента. Поэтому для описания фононов можно использовать следующий гамильтониан ($\mathbf{q} = 0$):

$$H_{\text{ph}} = (\omega - \mu(B))b^+b, \quad (2.4)$$

где b^+ , b — операторы рождения и уничтожения фононов с энергией $\omega = 49 \text{ см}^{-1}$, функция $\mu(B)$ играет роль химического потенциала и может быть аппроксимирована первыми членами ряда по B : $\mu(B) \approx \mu_0 + \eta B$. Параметры μ_0 и η находятся из условия наилучшего совпадения теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Взаимодействие между ионами Tm^{3+} и локализованными фононами в рамках нашего формализма представляется гамильтонианом:

$$H_{\text{int}} = u(B)a^+b + u^*(B)ab^+ + v(B)a^+b^+ + v^*(B)ab, \quad (2.5)$$

где для функций $u(B)$ и $v(B)$ используем линейную аппроксимацию:

$$u(B) = u_0 + u_1B, \quad v(B) = v_0 + v_1B. \quad (2.6)$$

Параметры взаимодействия u_0 , u_1 , v_0 и v_1 также являются подгоночными параметрами и находятся из условия наилучшего совпадения расчетов с экспериментальными данными.

Таким образом, модельный гамильтониан, описывающий систему, может быть представлен в виде:

$$H = H_{d2} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}} = \varepsilon(B)a^+a + [\omega - \mu(B)]b^+b + u(B)a^+b + u^*(B)ab^+ + v(B)a^+b^+ + v(B)ab. \quad (2.7)$$

2.4.3. *Связанные $4f$ -электрон-фононные возбуждения.* Задача о нахождении спектра возбуждений в системе двух типов взаимодействующих между собой бозонов, описываемой гамильтонианом (2.7), может быть решена стандартными методами теории функций Грина [49,50]. Составим уравнения движения для коммутаторных функций Грина

$$G_1 = \langle\langle a|a^+ \rangle\rangle, \quad G_2 = \langle\langle b|a^+ \rangle\rangle, \quad G_3 = \langle\langle b^+|a^+ \rangle\rangle, \\ G_4 = \langle\langle a^+|a^+ \rangle\rangle$$

и получим замкнутую систему линейных уравнений, из которой можно найти явный вид функций Грина G_j . Спектр элементарных возбуждений определяется полюсами функций Грина. В итоге в области совпадения частот фононов и возбужденных состояний ионов тулия резонансное взаимодействие приводит к возникновению двух ветвей связанных электрон-фононных возбуждений:

$$E_{1,2}^2(B) = \frac{1}{2}[(\omega - \mu(B))^2 + \varepsilon^2(B)] + |u(B)|^2 + |v(B)|^2 \pm \sqrt{D}, \\ D = \frac{1}{4}[(\omega - \mu(B))^2 - \varepsilon^2(B)]^2 + [(\omega - \mu(B))^2 + \varepsilon^2(B)] \times \\ \times [|u(B)|^2 + |v(B)|^2] + 4|u(B)|^2|v(B)|^2 + \\ + 2(|u(B)|^2 + |v(B)|^2)(\omega - \mu(B))\varepsilon(B). \quad (2.8)$$

На рис. 16 показаны экспериментальные точки из работы [12] и расчетные кривые, полученные при следующих значениях подгоночных параметров:

$$\mu_0 = -1,08 \text{ см}^{-1}; \quad \eta = 0,17 \text{ см}^{-1}/\text{Тл}; \quad u_0 = 1,3 \text{ см}^{-1}; \\ v_0 = 0,5 \text{ см}^{-1}; \quad u_1 = 0,04 \text{ см}^{-1}/\text{Тл}; \\ v_1 = 0,008 \text{ см}^{-1}/\text{Тл}.$$

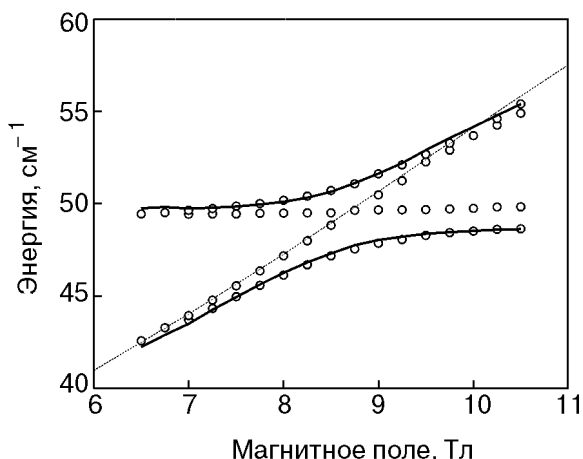


Рис. 16. Энергии элементарных возбуждений в кристалле TmES в зависимости от магнитного поля: (○) — экспериментальные данные далекой инфракрасной фурье-спектроскопии [12], пунктирная линия — энергия перехода $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$ в системе штарковских уровней иона Tm^{3+} (функция $\epsilon(B)$ в (2.3.6)), сплошные линии — вычисленный спектр связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений (2.7) (из работы [47]).

Из экспериментальных зависимостей видно, что помимо возникновения двух ветвей связанных возбуждений наблюдаются чисто фононная линия поглощения и линия поглощения, соответствующая переходу $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$ в системе ионов тулия. Такое «кросс-антикросс» поведение неудивительно для системы TmES. Группа симметрии кристалла содержит операцию инверсии, так что фононная ветвь дважды вырождена. Элементарная ячейка кристалла содержит два иона Tm^{3+} , и эквивалентность этих двух ионов может быть частично нарушена достаточно большим магнитным полем, так как взаимодействие ионов с магнитным полем зависит от ориентации \mathbf{B}_0 относительно локальных осей симметрии иона, которые не совпадают для двух ионов Tm^{3+} в элементарной ячейке.

В заключение отметим, что предложенная простая модель описания связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений, естественно, является первым приближением к реальной ситуации. Наблюдаемая сложная структура спектров ЭПР [12] не может быть объяснена в рамках модели невзаимодействующих возбуждений в системе ионов Tm^{3+} . Вполне вероятно, что эта структура соответствует давидовскому расщеплению и возникновению коллективных магнитных моментов в результате $4f$ -электрон-фононного взаимодействия (о возможности наблюдения давидовского рас-

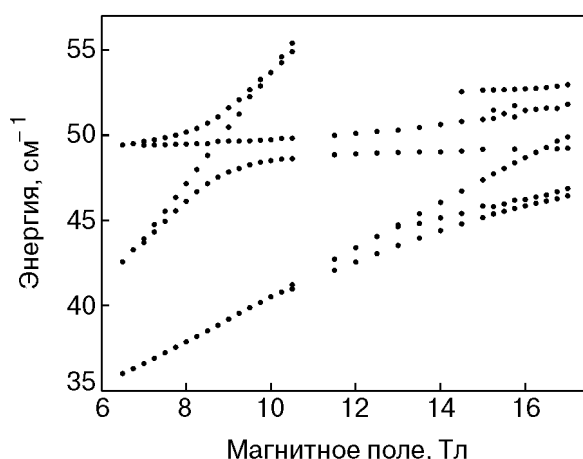


Рис. 17. Энергии элементарных возбуждений в кристалле TmES в зависимости от магнитного поля: приведены данные инфракрасной фурье-спектроскопии в магнитных полях до 10,53 Тл [12] и данные в более сильных магнитных полях [51].

щепления в ван-флековских парамагнетиках см., например, [10]). Для ответа на эти и другие вопросы необходимы дополнительные экспериментальные исследования, например методом инфракрасной фурье-спектроскопии (в зависимости от мощности облучения кристалла) и методом нейтронной спектроскопии, для получения большей информации о магнитных свойствах связанных возбуждений. Однако факт наблюдения связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений в ВФП TmES не вызывает сомнения. Более того, на рис. 10 видно, что в полях свыше 11 Тл линия поглощения, соответствующая переходу $|g\rangle \rightarrow |d_1\rangle$, «пересечет» как фононную линию (49 см^{-1}), так и одну из ветвей связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений, так что в таких магнитных полях следует ожидать появления новых ветвей электрон-фононных возбуждений. Предварительные измерения в более сильных магнитных полях до 17 Тл с помощью инфракрасного фурье-спектрометра, проведенные нами [51], подтверждают это предположение (см. рис. 17).

2.5. Связанные электронно-ядерные состояния в диэлектрических ВФП

Как уже отмечалось выше, в сильном магнитном поле ($B > 5$ Тл) электронное зеемановское взаимодействие (1.3) нельзя рассматривать как возмущение. Более того, достаточно сильное магнитное поле вызывает искажение электронной оболочки и перераспределение электронной плотности, что неизбежно приводит к изменению

сверхтонкого поля на ядре и константы сверхтонкого взаимодействия A_J . Однако учет этого изменения константы приводит к чрезмерному усложнению соответствующих расчетов, поэтому для ясности изложения тех существенных изменений, которые вносят в свойства электронно-ядерной спиновой системы диэлектрического ван-флековского парамагнетика сильные магнитные поля, ограничимся рассмотрением гамильтониана (1.1) с теми же значениями параметров, которые были использованы в разд. 1.1. Отметим здесь также недавние попытки выйти за пределы теории возмущений при рассмотрении поведения связанной электронно-ядерной спиновой системы в интерметаллическом ВФП PrNi_5 [53,54].

Для исследования влияния сильных магнитных полей необходимо провести численными методами точную диагонализацию гамильтониана (1.1) и найти соответствующие волновые функции. Это позволит вычислить матричные элементы операторов электронной и ядерной спиновых систем и найти значения как магнитного момента ван-флековского иона в любом состоянии, так и полную намагниченность.

В качестве исходного базиса волновых функций могут быть выбраны 26 волновых функций в виде прямого произведения электронных и ядерных волновых функций:

$$|J = 6, M_J\rangle |I = \frac{1}{2}, m_I\rangle, \quad (2.9)$$

где $M_J = 6, 5, \dots, -6$; $m_I = 1/2, -1/2$ — соответственно электронные и ядерные магнитные квантовые числа. Полевая зависимость электронных уровней энергии иона Tm^{3+} в TmES в сильных магнитных полях была исследована в разд. 2.1 (графики этой зависимости для основного синглета и первого возбужденного дублета приведены на рис. 6). Сейчас нас прежде всего интересует влияние сильного магнитного поля на ядерные магнитные подуровни. Отметим, что использование термина ядерные магнитные подуровни при исследовании вопросов влияния сильных магнитных полей не представляется нам удачным, так как если в слабых магнитных полях энергетический спектр парамагнитного иона и волновые функции имеют вид, приведенный в таблице 2, и при учете сверхтонкого и ядерного зеемановского взаимодействий электронно-ядерные волновые функции могут быть представлены в виде

$$|0\rangle_+ \left| \frac{1}{2} \right\rangle, |0\rangle_- \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \text{ — для основного синглета,} \quad (2.10)$$

$$|d_{1,2}\rangle_+ \left| \frac{1}{2} \right\rangle, |d_{1,2}\rangle_- \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \text{ — для первого возбужденного дублета, и т. д.,}$$

так что действительно можно говорить об ядерных подуровнях, то в сильных магнитных полях, как мы покажем ниже, подобное представление не применимо и лучше говорить об электронно-ядерных подуровнях. На рис. 18 приведена полевая зависимость частот перехода между электронно-ядерными подуровнями основного синглета при различных значениях угла θ , характеризующего направление магнитного поля относительно кристаллографической оси c . Обратим внимание на два обстоятельства. Во-первых, в сильных магнитных полях при ориентациях магнитного поля, близких к перпендикулярной (т.е. при максимальном перемешивании волновых функций внешним магнитным полем), частоты переходов приближаются к X-диапазону, характерному для электронного парамагнитного резонанса. Во-вторых, начинают наблюдаться эффекты нелинейности, проявляющиеся в немонотонной зависимости частот перехода в данном магнитном поле от угла θ . На рис. 19 приведен график такой зависимости в магнитном поле равном 150 кЭ.

Что касается волновых функций ван-флековского иона, то в сильных магнитных полях они представляют собой сложную комбинацию электронно-ядерных функций вида (2.9). Например, в том же самом магнитном поле величиной 150 кЭ, направленном перпендикулярно оси c , волновые функции электронно-ядерных подуров-

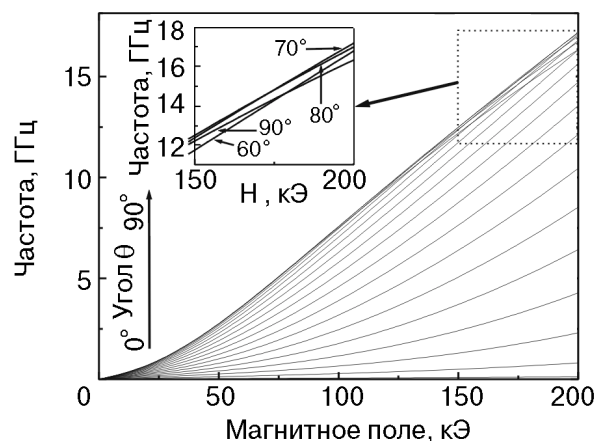


Рис. 18. Полевая зависимость частот перехода между электронно-ядерными подуровнями основного синглета при различных ориентациях магнитного поля относительно кристаллографической оси c . На вставке показано немонотонное поведение частоты перехода в зависимости от угла θ в сильных магнитных полях.

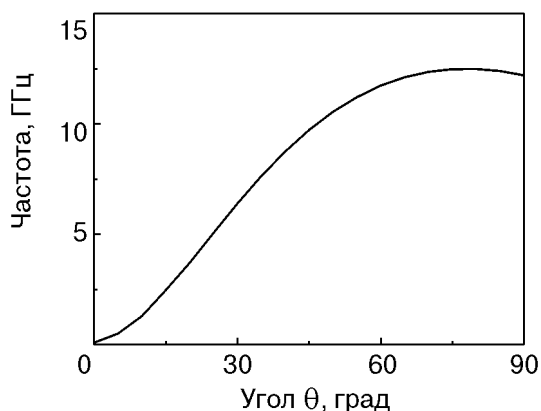


Таблица 5

Коэффициенты разложения волновых функций электронно-ядерных подуровней $|0_1\rangle$ и $|0_2\rangle$ основного синглета в базисе прямого произведения электронных и ядерных волновых функций в магнитном поле 150 кЭ

$ J = 6, M_J\rangle I = \frac{1}{2}, m_I\rangle$	$ 0_1\rangle$	$ 0_2\rangle$
$ 6\rangle \frac{1}{2}\rangle$	-0,0414	-0,0852
$ 6\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	0,0847	-0,0419
$ 5\rangle \frac{1}{2}\rangle$	0,0436	-0,0229
$ 5\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	-0,0889	0,0900
$ 4\rangle \frac{1}{2}\rangle$	-0,0111	0,0443
$ 4\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	0,0226	-0,0113
$ 3\rangle \frac{1}{2}\rangle$	0,0055	0,0110
$ 3\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	-0,0111	0,0053
$ 2\rangle \frac{1}{2}\rangle$	-0,0314	-0,0621
$ 2\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	0,0634	-0,0300
$ 1\rangle \frac{1}{2}\rangle$	0,1722	0,3422
$ 1\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	-0,3486	0,1663
$ 0\rangle \frac{1}{2}\rangle$	-0,3545	-0,7277
$ 0\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	0,7247	-0,3577
$ -1\rangle \frac{1}{2}\rangle$	0,1696	0,3493
$ -1\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	-0,3455	0,1718
$ -2\rangle \frac{1}{2}\rangle$	-0,0309	-0,0635
$ -2\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	0,0627	-0,0313
$ -3\rangle \frac{1}{2}\rangle$	0,0055	0,0110
$ -3\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	-0,0111	0,0054
$ -4\rangle \frac{1}{2}\rangle$	-0,0115	-0,0219
$ -4\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	0,0231	-0,0105
$ -5\rangle \frac{1}{2}\rangle$	0,0477	0,0800
$ -5\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	-0,0929	0,0375
$ -6\rangle \frac{1}{2}\rangle$	-0,0389	-0,0799
$ -6\rangle -\frac{1}{2}\rangle$	0,0849	-0,0415

Рис. 19. Угловая зависимость частот перехода между электронно-ядерными подуровнями основного синглета в магнитном поле 150 кЭ.

ней основного синглета представляют собой линейную комбинацию функций (2.9) с коэффициентами, приведенными в табл. 5.

Как видно из табл. 5, волновые функции электронно-ядерных подуровней основного синглета в сильных магнитных полях не описываются (2.10) и, как следствие этого, например, матричные элементы электронного оператора углового момента \mathbf{J} и ядерного спинового оператора \mathbf{I} в перпендикулярной ориентации магнитного поля $B = 150$ кЭ равны следующим значениям:

$$\begin{aligned}
 \langle 0_1 | J_z | 0_1 \rangle &= -0,0014, \quad \langle 0_2 | J_z | 0_2 \rangle = 0,0098; \\
 \langle 0_1 | J_x | 0_1 \rangle &= -4,5025, \quad \langle 0_2 | J_x | 0_2 \rangle = -4,4484; \\
 \langle 0_1 | J_z | 0_2 \rangle &= 0,0018, \quad \langle 0_1 | J_x | 0_2 \rangle = 0; \\
 \langle 0_1 | I_z | 0_1 \rangle &= -0,3063, \quad \langle 0_2 | I_z | 0_2 \rangle = 0,3059; \\
 \langle 0_1 | I_x | 0_1 \rangle &= -0,3952, \quad \langle 0_2 | I_x | 0_2 \rangle = 0,3955; \\
 \langle 0_1 | I_z | 0_2 \rangle &= 0,3953, \quad \langle 0_1 | I_x | 0_2 \rangle = -0,3060.
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

Из формул (2.11) хорошо видно, что переходы между электронно-ядерными подуровнями основного синглета могут быть индуцированы переменным магнитным полем, ориентированным как вдоль постоянного магнитного поля, так и перпендикулярно ему (т.е. параллельно кристаллографической оси c). Частоты таких переходов лежат почти в X-диапазоне сверхвысоких частот ЭПР (см. рис. 18), а вероятности их определяются матричными элементами ядерного спинового оператора.

Найденные нами спектр уровней энергии гамильтониана (1.1) и соответствующие волновые функции в сильных магнитных полях позволяют

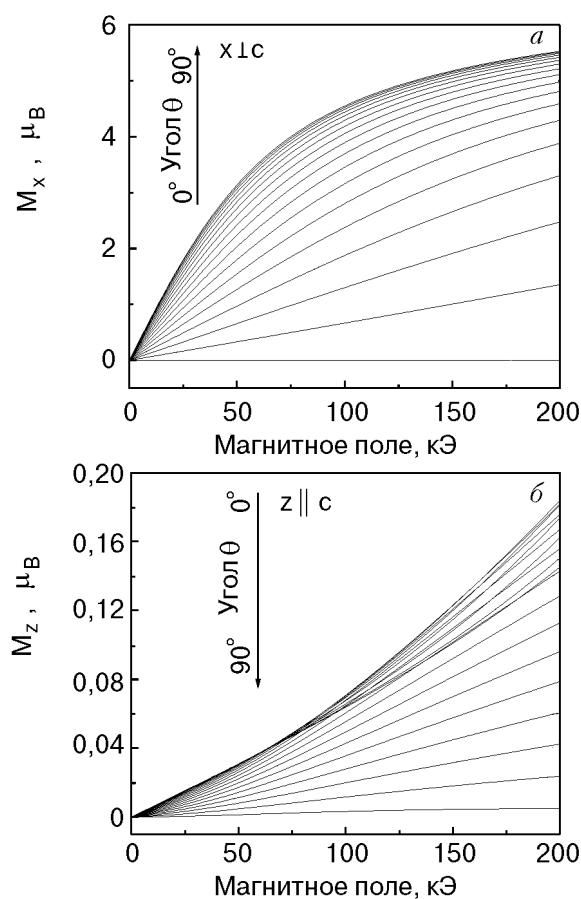


Рис. 20. Полевая зависимость компонент магнитного момента иона Tm^{3+} в кристалле $TmES$ при различных ориентациях магнитного поля относительно кристаллографической оси c , $T = 4,2$ К, M_x -компонента (а); M_z -компонента (б).

рассчитать многие характеристики иона Tm^{3+} . В качестве конкретного примера приведем результаты расчета полевой зависимости магнитного момента иона в сильных магнитных полях при различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси c . На рис. 20 представлены такие зависимости для компонент магнитного момента M вдоль оси x и оси z (совпадающей с направлением оси c) при температуре жидкого гелия. При такой низкой температуре заселены практически только электронно-ядерные подуровни основного синглета, так что наличие весьма большого магнитного момента иона Tm^{3+} свидетельствует о значительной поляризации электронно-ядерной системы. Из приведенных графиков отчетливо видна нелинейность поведения магнитного момента как в зависимости от величины приложенного магнитного поля, так и в зависимости от его направления. Угловая зависимость компонент магнитного момента M в магнитном поле 200 кЭ приведена на рис. 21.

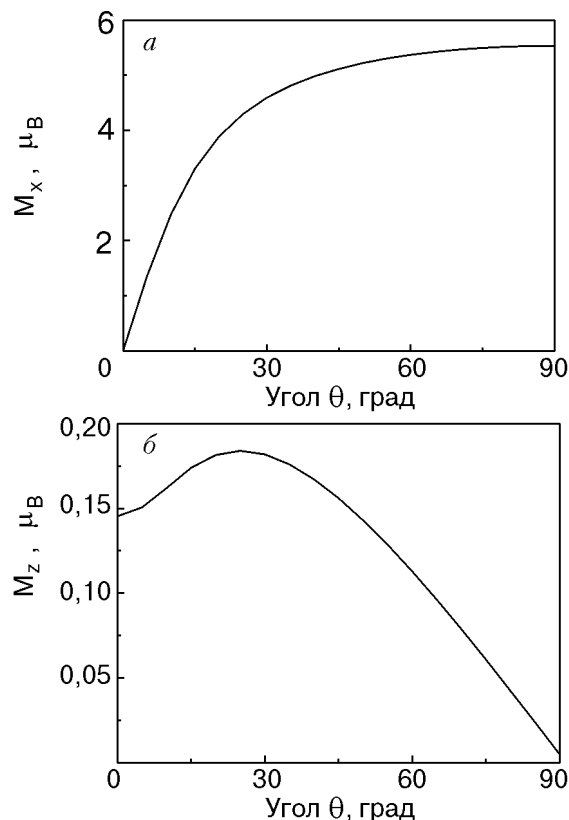


Рис. 21. Угловая зависимость компонент магнитного момента иона Tm^{3+} в кристалле $TmES$ в магнитном поле 200 кЭ при $T = 4,2$ К: M_x -компонента (а), M_z -компонента (б).

2.6. Динамическая поляризация ядер с использованием диэлектрических ван-флековских парамагнетиков

Системы с высокой поляризацией ядерных спинов являются объектами интенсивных исследований как в физике элементарных частиц, так и в физике твердого тела [55]. По сравнению с методом «грубой силы» (сильные магнитные поля и сверхнизкие температуры) методы динамической поляризации ядер (ДПЯ) [55,56] являются более доступными. Один из методов ДПЯ — так называемый «солид-эффект» — основан на переносе поляризации от примесных парамагнитных центров к ядерной спиновой системе. Рассмотрим модификацию этого метода с использованием диэлектрических ВФП, в которых ван-флековские ионы расположены в узлах регулярной кристаллической решетки и действуют как парамагнитные центры при передаче поляризации ядрам.

Ядерные спины ван-флековских ионов и диамагнитных атомов кристаллической решетки эффективно связаны с $4f$ -электронной оболочкой ван-флековского иона сверхтонким взаимодействием. Внешнее магнитное поле индуцирует магнитный момент электронной оболочки в основном

немагнитном состоянии. Однако передача поляризации электронной оболочки ядерным спинам лигандов при низких температурах (тепловая энергия $k_B T$ меньше энергетического интервала между основным и первым возбужденным состояниями ван-флековского иона Δ) невозможна из-за статического характера сверхтонкого поля. Поэтому применение солид-эффекта в данной ситуации означает, что необходимо перевести электронную оболочку в возбужденное состояние (в этом смысле «деполяризовать» ее — см., например, зависимость от внешнего магнитного поля магнитных моментов иона Tm^{3+} в кристалле $TmES$ в различных состояниях, представленную на рис. 15), при релаксации из которой часть электронной поляризации будет переноситься в ядерную спиновую систему за счет сверхтонкого взаимодействия. Как нами было показано в разд. 2.2, подобное возбуждение электронной оболочки осуществимо в сильных магнитных полях с использованием лазерного излучения в далекой инфракрасной области. При этом отметим, что использование сильных магнитных полей ($B > 5$ Тл) приводит к изменению интервалов между уровнями штарковской структуры (см. разд. 2.1), что является чрезвычайно важным с точки зрения эксперимента, так как позволяет с помощью магнитного поля добиваться совпадения расстояния между основным и возбужденным уровнями с энергией определенной линии лазерного излучения.

Использование сильных магнитных полей необходимо также для уменьшения утечки ядерной поляризации за счет процессов ядерной спин-решеточной релаксации. Обсудим это более подробно. Кристаллы ван-флековских парамагнетиков содержат парамагнитные примеси (Er^{3+} , Yb^{3+} и т.д.). Флуктуации магнитных полей этих примесных ионов обуславливают хорошо известный механизм ядерной спин-решеточной релаксации [57], скорость которой пропорциональна фактору $1 - p_0^2$, где p_0 — поляризация парамагнитной примеси. В сильных магнитных полях поляризация примеси приближается к полной, так что эффективность данного канала утечки ядерной поляризации существенно уменьшается.

Что же касается возможности поляризации ядерных спинов самих ван-флековских ионов, то ввиду появления сильно смешанных электронно-ядерных состояний (см. разд. 2.5) говорить о поляризации отдельно ядерной спиновой подсистемы в сильных магнитных полях бессмысленно. По-видимому, в такой ситуации более правильно говорить вообще о магнитной поляризации ван-флековского иона.

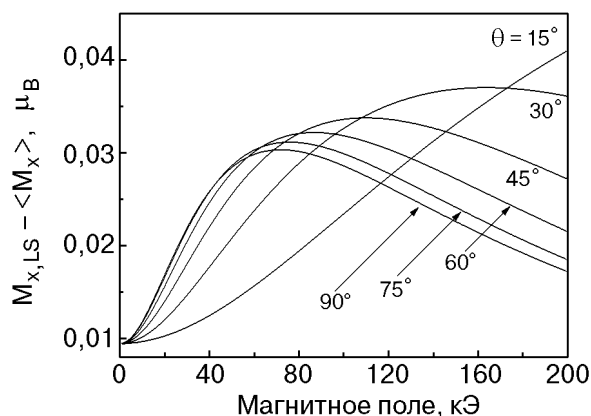


Рис. 22. Полевая зависимость разности M_x -компонент среднего значения магнитного момента иона тулия и магнитного момента иона тулия в состоянии «LS» (см. текст) в кристалле $TmES$ при температуре $T = 1$ К.

В рамках «классического» подхода к усиленному ядерному магнетизму в ВФП [4] получается следующая картина — за счет поляризации электронной оболочки магнитным полем и сверхтонкого взаимодействия в месте расположения ядерного спина индуцируется так называемое «усиленное» магнитное поле, которое как по величине, так и по направлению отличается от приложенного внешнего магнитного поля. При этом оказывается, что это усиленное магнитное поле можно считать квантующим полем и записать соответствующий ядерный спиновый гамильтониан со спином $1/2$ — именно ядерный, так как считается, что электронное состояние — синглет — не изменяется при включении магнитного поля. При этом надо отметить, что собственные состояния этого гамильтониана не являются чистыми состояниями реального ядерного спина, т.е. состояниями типа $|m_I = 1/2\rangle$ и $|m_I = -1/2\rangle$, а некоторой линейной комбинацией этих состояний, коэффициенты которой зависят от величины и направления внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси.

При точной диагонализации полного гамильтониана в произвольном внешнем магнитном поле мы также получаем два низколежащих состояния (только они практически и заселены при гелиевых температурах), разделенные энергетическим интервалом. Зависимость от величины и ориентации внешнего магнитного поля приведена на рис. 18 в частотных единицах. Что же касается волновых функций этих двух состояний, то, как видно из табл. 5 для иона тулия в кристалле этилсульфата тулия, это — весьма сложная комбинация произведений всех электронных волновых функций типа $|J = 6, M_J\rangle$ и ядерных волновых функций типа $|I = 1/2, m_I\rangle$. Реально

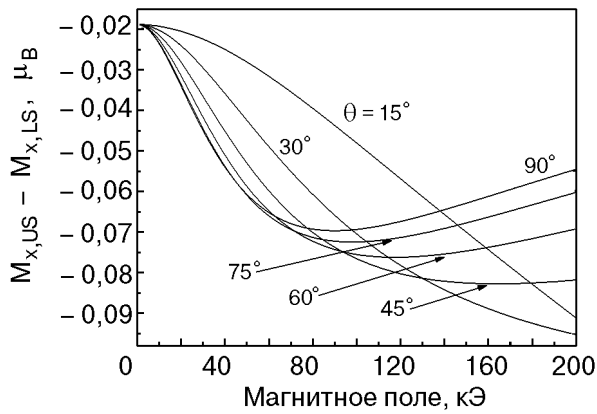
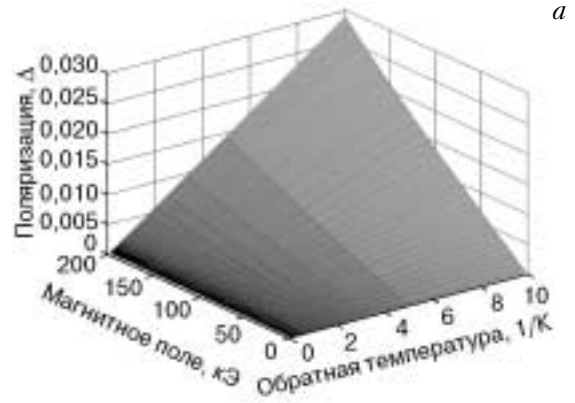


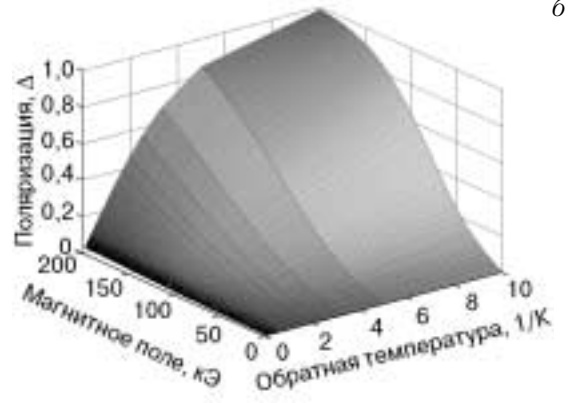
Рис. 23. Полевая зависимость разности M_x -компонент магнитного момента иона тулия в состояниях «US» и «LS» (см. текст) в кристалле TmES при температуре $T = 1$ К.

измеряемая величина — магнитный момент \mathbf{M} (суммарный) иона — не сонаправлен с внешним магнитным полем, и графики полевой зависимости его M_y - и M_z -компонент (ось z сонаправлена с кристаллографической осью c , а ось x перпендикулярна ей, угол θ между внешним магнитным полем и осью c отсчитывается в плоскости zx) представлены на рис. 20.

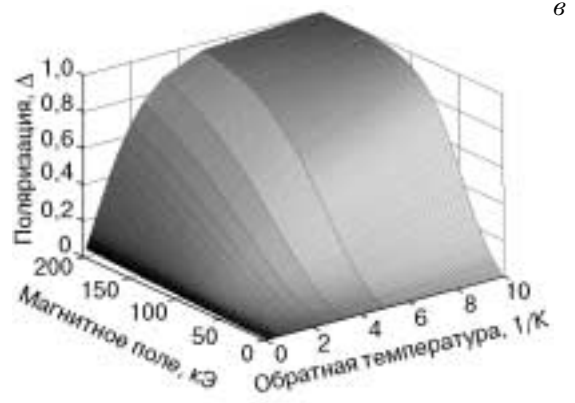
При абсолютном нуле температуры должен быть заселен только самый нижний из этих двух уровней, обозначим его как «lowest state» (LS). Второй, более высоколежащий уровень обозначим как «upper state» (US). Тогда значение какой-либо компоненты магнитного момента (x или z) $M_{x(z),LS}$ является предельным значением при данном магнитном поле. При гелиевой температуре заселен и второй высоколежащий уровень, в результате чего компоненты магнитного момента иона имеют значения $\langle M_{x(z)} \rangle$, отличные от $M_{x(z),LS}$. Графики разности этих значений для M_x при $T = 1$ К представлены на рис. 22 и 23 в зависимости от величины и направления магнитного поля. Подобная немонотонная зависимость характерна и для M_z -компоненты, однако величина этой компоненты вследствие правил отбора для матричных элементов магнитного момента существенно меньше. Из этих графиков следует, что направления вектора полного магнитного момента иона при нулевой температуре \mathbf{M}_{LS} и векторы магнитного момента $\langle \mathbf{M} \rangle$ при конечной температуре в одном и том же сильном внешнем магнитном поле не совпадают. Это связано именно с тем, что заселяются другие энергетические уровни (прежде всего US). Таким образом, изменение температуры приводит не только к изменению величины магнитного момента, но и его направления.



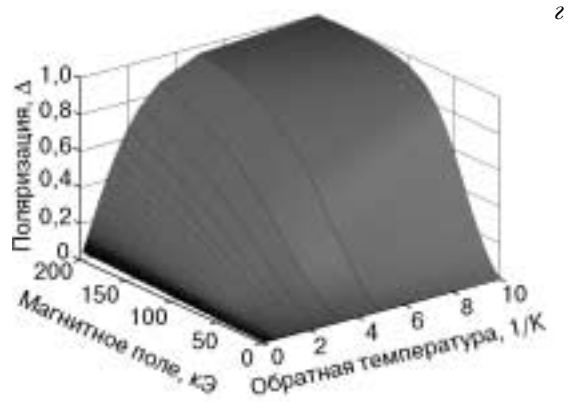
а



б



в



г

Рис. 24. Зависимость поляризации, определенной по формуле (2.12), иона тулия в кристалле TmES от температуры и магнитного поля при различных углах между направлением магнитного поля и кристаллографической осью c , θ , град: 0 (а); 30 (б); 60 (в); 90 (г).

В такой ситуации представляется более логичным характеризовать ван-флековский ион в сильных магнитных полях суммарным магнитным моментом и «поляризацией», определяемой точно так же, как в солид-эффekte, а именно

$$\Delta = \frac{N_{LS} - N_{US}}{N_{LS} + N_{US}}, \quad (2.12)$$

где N означает заселенность соответствующего состояния. Тогда для рассматриваемой в качестве модельной системы — иона тулия в этилсульфате при температурах от 0,1 до 10 К и в магнитных полях до 200 кЭ получают графики зависимости поляризации от температуры и магнитного поля при разных ориентациях внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси c , представленные на рис. 24.

Заключение

В заключение резюмируем основные результаты исследования влияния сильных магнитных полей на магнитные свойства диэлектрических ВФП. Прежде всего надо отметить, что когда зеэмановская энергия ван-флековского иона становится сравнимой с характерными энергиями штарковских расщеплений, магнитное поле начинает существенно влиять на величину расстояния между уровнями и появляется возможность наблюдения высокочастотного электронного парамагнитного резонанса за счет переходов между основным и возбужденными уровнями. Впервые такой предсказанный высокочастотный резонанс обнаружен экспериментально в кристаллах $TmES$ и $LaES:Tm^{3+}$; кроме того, в указанных соединениях обнаружено резонансное поглощение излучения в далекой инфракрасной области за счет переходов между основным и возбужденным уровнями. Наши предварительные исследования позволяют утверждать, что подобный резонанс наблюдается и в другой системе — в кристаллах $LiTmF_4$. Отметим, что экспериментальные данные по высокочастотному ЭПР позволяют корректировать полученные из оптических измерений значения параметров кристаллического поля для редкоземельных ионов. Кроме того, впервые наблюдаемые нами спектры люминесценции в кристаллах $LiTmF_4$ хорошо коррелируют с данными высокочастотного ЭПР и прямого поглощения излучения далекого инфракрасного диапазона.

Сильные магнитные поля приводят к довольно неожиданным эффектам. Так, например, экспери-

ментально обнаружены и теоретически описаны связанные $4f$ -электрон-фононные возбуждения в кристаллах этилсульфата тулия, в то время как в умеренных полях никакого проявления электрон-деформационного взаимодействия в подобных системах не наблюдалось.

Что касается электронно-ядерной спиновой системы ван-флековских ионов в сильных магнитных полях, то основным результатом исследований можно считать предсказание появления связанных электронно-ядерных состояний, частоты переходов между которыми лежат в частотной области обычного ЭПР, а сами переходы индуцируются взаимодействием как ядерных, так и электронных спинов с магнитным полем, что позволяет говорить о «сверхвысокочастотном» ЯМР в сильном магнитном поле, в отличие от «усиленного» ЯМР в умеренных магнитных полях. Наблюдение и экспериментальное исследование подобных резонансных эффектов, безусловно, является интересной задачей для ближайшего будущего.

Предсказание существенного увеличения эффективности метода динамической поляризации ядерных спиновых моментов лигандов при использовании диэлектрических ВФП в сильных магнитных полях является еще одним отражением того факта, что сильные магнитные поля приводят к весьма существенным изменениям магнитных свойств диэлектрических ВФП.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 99-02-17536) и научно-образовательного центра CRDF (REC-007). Один из авторов (Д. А. Т.) признателен за поддержку Немецкому научному фонду (DFG, грант Es 43/11-1).

1. J. H. Van Vleck and A. Frank, *Phys. Rev.* **34**, 1494 (1929).
2. J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford (1932).
3. A. Abragam and B. Bleaney, *Proc. R. Soc. London* **A387**, 221 (1983).
4. Л. К. Аминов, М. А. Теплов, *УФН* **147**, 49 (1985).
5. L. K. Aminov and M. A. Teplov, *Sov. Sci. Rev. A, Phys. Rev.* **14**, 1 (1990).
6. L. K. Aminov, B. Z. Malkin, and M. A. Teplov, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K. A. Gshneidner and L. Eyring (eds.), **22**, (1996) Chap. 150, p. 296.
7. С. А. Альтшудер, *Письма в ЖЭТФ* **3**, 177 (1966).
8. R. J. Elliot, R. T. Harley, W. Hayes, and S. R. P. Smith, *Proc. R. Soc. London* **A.328**, 217 (1972).
9. G. A. Gehring and K. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1 (1975).
10. Л. К. Аминов, *ФТТ* **23**, 2167 (1981).

11. М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 652 (1995).
12. Н. Р. Moll, J. van Toll, P. Wyder, M. S. Tagirov, and D. A. Tayurskii, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3459 (1996).
13. J. Boettcher, K. Dransfeld, and K. F. Renk, *Phys. Lett.* **26A**, 146 (1968).
14. Е. А. Виноградов, Г. А. Зверева, Н. А. Ирисова, Т. С. Мандельштам, А. М. Прохоров, Т. А. Шмаонов, *ФТТ* **11**, 335 (1969).
15. J. Magarino, J. Tuchendler, P. Beauvillain, and I. Laursen, *Phys. Rev.* **B21**, 18 (1980).
16. I. de Wolf, P. Janssen, and B. Bleaney, *Phys. Lett.* **108A**, 221 (1985).
17. J. Magarino, J. Tuchendler, J. P. Haenens, and A. Linz, *Phys. Rev.* **B13**, 2805 (1976).
18. P. Janssen, I. de Wolf, and I. Laursen, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1387 (1985).
19. P. de Groot, P. Leempoels, J. Witters, and F. Herlach, *Solid State Commun.* **37**, 681 (1981).
20. Б. З. Малкин, В. Ф. Тарасов, Г. С. Шакуров, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 789 (1995).
21. V. F. Tarasov, G. S. Shakurov, B. Z. Malkin, and C. A. Hutchison, Jr., *J. Alloys and Compounds* **250**, 364 (1997).
22. С. А. Альгшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
23. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва, т. 1 (1972), т. 2 (1973).
24. R. G. Barnes, R. L. Mossbauer, E. Kankeleit, and J. M. Poindexter, *Phys. Rev.* **A136**, 175 (1964).
25. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
26. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок*, Мир, Москва (1984).
27. B. Bleaney, *Proc. Roy. Soc.* **A370**, 313 (1980).
28. Р. Ю. Абдулсабиров, И. С. Конов, С. Л. Кораблева, С. Н. Лукин, М. С. Тагиров, М. А. Теплов, *ЖЭТФ* **76**, 1023 (1979).
29. Л. К. Аминов, М. С. Тагиров, М. А. Теплов, *ЖЭТФ* **79**, 1322 (1980).
30. И. С. Конов, М. А. Теплов, *ФТТ* **18**, 1114 (1976).
31. Н. Р. Christensen, *Phys. Rev.* **B19**, 6573 (1979).
32. Ф. Л. Аухадеев, Р. Ш. Жданов, М. А. Теплов, Д. Н. Терпиловский, *ФТТ* **23**, 2225 (1981).
33. А. К. Купчиков, Б. З. Малкин, Д. А. Рзаев, А. И. Рыскин, *ФТТ* **24**, 2373 (1982).
34. W. F. Krupke and J. V. Gruber, *Phys. Rev.* **A 139**, 2008 (1965).
35. Р. Ю. Абдулсабиров, А. В. Винокуров, А. А. Казанцев, С. Л. Кораблева, Б. З. Малкин, С. И. Никитин, А. Л. Столов, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, *32-е Всерос. Совец. по физ. низ. температур*, Казань 3-6 октября, 2000. Тез. докл. секции LT, LTp6, 78, Казань (2000).
36. А. В. Винокуров, Б. З. Малкин, А. И. Поминов, А. Л. Столов, *ФТТ* **30**, 3426 (1988).
37. А. В. Клочков, В. В. Налетов, И. Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М. С. Тагиров, Д. А. Таюрский, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 247 (1997).
38. A. V. Klochkov, S. P. Kurzin, I. R. Mukhamedshin, D. R. Nabiullin, V. V. Naletov, H. Suzuki, I. Kh. Salikhov, M. S. Tagirov, D. A. Tayurskii, and R. Sh. Zhdanov, *Appl. Magn. Res.* **14**, 525 (1998).
39. Б. Г. Вехтер, А. З. Казей, М. Д. Каплан, Ю. Ф. Попов, *Письма в ЖЭТФ* **54**, 575 (1991).
40. K. Ahrens and G. Schaack, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1488 (1979).
41. G. Schaack, *Z. Phys.* **B26**, 49 (1977).
42. W. Dorfler, H. D. Hochheimer, and G. Schaack, *Z. Phys.* **B51**, 153 (1983).
43. M. Dahl and G. Schaack, *Z. Phys.* **B56**, 279 (1984).
44. M. Dahl, G. Schaack, and B. Schwark, *Europhys. Lett.* **4**, 929 (1987).
45. M. Dahl, *Z. Phys.* **B72**, 87 (1988).
46. И. М. Крыгин, А. Д. Прохоров, *ЖЭТФ* **86**, 590 (1984).
47. Д. А. Таюрский, М. С. Тагиров, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 983 (1998).
48. Л. К. Аминов, А. А. Кудряшов, М. С. Тагиров, М. А. Теплов, *ЖЭТФ* **86**, 1791 (1984).
49. Б. И. Кочелаев, *ДАН СССР* **166**, 833 (1966).
50. М. Н. Алиев, Б. И. Кочелаев, *Изв. ВУЗов, Физика* **2**, 7 (1968).
51. Н. Р. Moll, J. Van Tol, M. S. Tagirov, and D. A. Tayurskii, *unpublished*.
52. D. A. Tayurskii, M. S. Tagirov, and H. Suzuki, *Physica* **B284–288**, 1686 (2000).
53. J. Kuriplach, J. Sebek, and R. M. Mueller, *J. Low Temp. Phys.* **120**, 401 (2000).
54. J. Sebek, R. M. Mueller, R. Simons, and J. Kuriplach, *J. Low Temp. Phys.* **120**, 435 (2000).
55. A. Abragam, and M. Goldman, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 395 (1978).
56. В. А. Ацаркин, *Динамическая поляризация ядер в твердотельных диэлектриках*, Наука, Москва (1980).
57. М. П. Вайсфельд, *ФТТ* **14**, 3562 (1972).

**Dielectric Van Vleck paramagnets in high magnetic fields
(Review Article)**

M. S. Tagirov and D. A. Tayurskii

The paper reports theoretical and experimental results on magnetic properties of dielectric Van Vleck paramagnets at high magnetic field where the ion Zeeman energy becomes comparable with the typical energies of Stark splittings.