Физика низких температур, 1997, т. 23, № 4, с. 399–401

Проявление негейзенберговских взаимодействий в температурной зависимости частоты ЯМР кристалла $NiCl_2$

В. М. Калита, А. Ф. Лозенко

Институт физики НАН Украины, Украина, 252650, г. Киев, пр. Науки, 46

Статья поступила в редакцию 26 февраля 1996 г., после переработки 4 ноября 1996 г.

Проведен термодинамический анализ влияния негейзенберговских межионных спин-спиновых взаимодействий на температурную зависимость частоты ядерного магнитного резонанса кристалла $NiCl_2$.

Проведено термодинамічний аналіз впливу негейзенбергівських міжіонних спін-спінових взаємодій на температурну залежність частоти ядерного магнітного резонансу кристала $NiCl_2$.

PACS: 76.60.–k

В работе [1] при описании обнаруженных в [2] аномалий температурной зависимости деформации решетки кристалла $NiCl_2$ было использовано предположение о негейзенберговском характере межионных взаимодействий. Фактически в [1] утверждается, что $NiCl_2$ является негейзенберговским магнетиком, причем именно внутриподрешеточные обменные взаимодействия являются негейзенберговскими.

Антиферромагнетик $NiCl_2$ относится к слоистым кристаллам. Его кристаллическая структура изоморфна $CdCl_2$ с пространственной симметрией D_{3d}^5. В настоящей работе с целью дополнительной проверки выводов [1] предпринята попытка оценить негейзенберговские спин-спиновые взаимодействия из температурной зависимости частоты ядерного магнитного резонанса (ЯМР) кристалла $NiCl_2$.

Температурные зависимости частот ЯМР пропорциональны температурному ходу среднего спина подрешетки [3]. Поэтому представляется уместным сравнить температурную зависимость частоты ЯМР кристалла $NiCl_2$ с модельными расчетами среднего спина подрешетки в случае, когда эффективное поле линейно по спину, и в случае нелинейной негейзенберговской зависимости эффективного поля от среднего спина подрешетки.

Экспериментальная зависимость частоты ЯМР $NiCl_2$ от температуры приведена на рис. 1, взятом из работы [4]. Сплошной линией на этом рисунке обозначена зависимость спина подрешетки $s(T) \sim \nu(T)$ в модели среднего поля с константой обмена, соответствующей температуре Нееля $T_N = 49{,}6$ K [5]. Отклонение экспериментальных значений s_e от модельных s_m, взятых относительно значений при $T = 0$, вычисленное, например, при $T = 43$ K, составляет $(s_e - s_m)/s_e = 0{,}14$ (при этом $(T_N - T)/T_N = 0{,}13$). Малое отличие экспериментальных значений от модельных по-

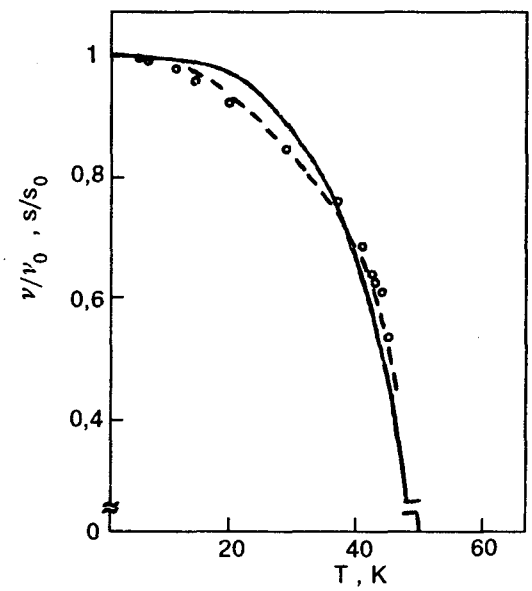

Рис. 1. Температурная зависимость частоты ЯМР $\nu(T)$ и модельные зависимости величины спина подрешетки $s(T)$ относительно их значений при $T = 0$ [4]. ○ — экспериментальные точки, сплошная и пунктирная линии — решения с парным обменом и с негейзенберговскими взаимодействиями соответственно.

© В. М. Калита, А. Ф. Лозенко, 1997

зволяет считать справедливым приближение среднего поля. Модельная и экспериментальная кривые пересекаются при $T \approx 37$ K, т.е. качественно справедлив вывод, что при температурах выше 37 K эффективное поле, действующее на спин, больше, чем в модели с билинейным обменом, тогда как при $T < 37$ K наблюдается обратная ситуация: эффективное поле, действующее на спин, меньше, чем в модели с билинейным обменом. В [4] отмечается, что вклад в намагниченность за счет спин-волнового характера движений спина реализуется при $T \leq 4$ K. Однако реально в кристалле $NiCl_2$ процесс уменьшения эффективного поля в сравнении с модельным наблюдается начиная с 37 K, что на порядок больше температуры, обусловленной щелью антиферромагнитного резонанса.

Таким образом, расхождение экспериментальной температурной зависимости намагниченности подрешетки и рассчитанной в модели среднего поля имеет не только количественный, а даже качественный характер. Попытки учесть в модельном расчете отличие T_N от дебаевской температуры T_Θ (равной для $NiCl_2$ 68 K), не улучшают соответствия расчета эксперименту.

В случае нелинейной негейзенберговской зависимости эффективного поля от спина проведен количественный анализ с использованием термодинамического подхода. Определим свободную энергию в виде функции средних спинов подрешеток. В методе среднего поля, согласно [6,7], выражение для свободной энергии запишется в виде

$$F(s_1, s_2) = E(s_1, s_2) - T\left[\sigma(s_1) + \sigma(s_2)\right], \quad (1)$$

где s_1, s_2 обозначают спины подрешеток; $E(s_1, s_2)$ — энергия взаимодействия; $\sigma(s_1) + \sigma(s_2)$ — сумма энтропий подрешеток. Явное выражение для энтропии подрешетки зависит от величины спина иона. Для ионов Ni спин $s = 1$ и энтропия имеет вид

$$\sigma(s) = -\left[|s| \ln \frac{|s| + \sqrt{4-3|s|^2}}{2(1-|s|)} + \ln \frac{1 + \sqrt{4-3|s|^2}}{1-|s|^2}\right]. \quad (2)$$

Для антиферромагнитного упорядоченного состояния (при эквивалентности подрешеток) температурную зависимость спина найдем из уравнения состояния, которое с учетом (1) и (2) можно записать как

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{\partial E}{\partial s} + T \ln \frac{s + \sqrt{4 - 3s^2}}{2(1-s)} = 0, \quad (3)$$

где $s = |s_1| = |s_2|$.

Оказывается, что наблюдаемая экспериментальная зависимость $s(T)$ может быть получена из решения уравнения состояния (3), если аппроксимировать эффективное поле $\partial E/\partial s$ полиномом:

$$\frac{\partial E}{\partial s} = 2J\left(s + 0{,}3s^3 - 0{,}6s^5\right). \quad (4)$$

При этом получим решение, показанное на рис. 1 пунктирной линией. Видим, что это решение лучше, чем в модели с парным обменом, согласуется с экспериментальной температурной зависимостью спина подрешетки кристалла $NiCl_2$, полученной из измерений ЯМР.

Величина и знак константы J в (4) определяются из соотношения $T_N = -4/3J$. Константы при s^3 и s^5 в (4) выбраны таким образом, чтобы при $T = 37$ K влияние этих нелинейностей было скомпенсировано. В этом случае величина эффективного поля при $T > 37$ K больше, чем в модели с билинейным обменом, тогда как при $T < 37$ K эффективное поле меньше, чем в этой модели.

Разлагая выражение для свободной энергии (1) в ряд, определяем коэффициент при инварианте 4-й степени в потенциале Ландау. В модели с билинейным обменом для $T = T_N$ коэффициент положителен и равен $-(13/3^2 2^3)J$. С учетом нелинейных взаимодействий (4) этот коэффициент для $T = T_N$ также положителен, равен $-(2{,}19/3^2 2^3)J$ и почти в шесть раз меньше, чем в модели с билинейным обменом. Таким образом, термодинамическая зависимость (1), (2) с эффективным полем (4) сильно нелинейна, что может быть связано с присущим $NiCl_2$ [1] биквадратичным обменом. Его наличие приводит к тому, что потенциал Ландау является функцией не только векторного магнитного, но и квадрупольного магнитного тензорного параметров порядка. При большом биквадратичном обмене эффективный потенциал Ландау, зависящий только от намагниченности подрешеток и описывающий фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние, будет нелинейной функцией s, причем, как следует из [8], величина перенормированной константы при инварианте 4-й степени эффективного потенциала уменьшается и даже меняет знак.

Величины констант в выражении (4) при членах с s^3 и s^5 и величина константы при первой степени по s одного порядка, поэтому зависимость эффективного поля от спина имеет существенно негей-

зенберговский характер. Однако константы в (4) — феноменологические, и предложенное описание не позволяет однозначно ответить на вопрос о происхождении нелинейных взаимодействий.

Авторы благодарят С. М. Рябченко за полезные замечания и обсуждение.

1. В. М. Калита, А. Ф. Лозенко, П. А. Троценко, *ФНТ* **21**, 671 (1995).
2. А. С. Барыльник, А. Ф. Лозенко, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, П. А. Троценко, Р. М. Турчак, Л. Д. Янцевич, *ФНТ* **20**, 497 (1994).
3. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
4. Ф. В. Брагин, С. М. Рябченко, *ФТТ* **15**, 1050 (1973).
5. P. A. Lingard, R. J. Birgeneau, J. Als-Nielsen, and H. J. Guggenheim, *J. Phys.* **C8**, 1059 (1975).
6. Ю. М. Гуфан, В. М. Калита, *ФТТ* **29**, 3302 (1987).
7. В. М. Калита, В. М. Локтев, *УФЖ* **40**, 235 (1995).
8. Ю. М. Гуфан, *Структурные фазовые переходы*, Наука, Москва (1982).

The manifestation of non-Heisenberg interactions in the temperature dependence of NMR frequency in $NiCl_2$ crystal

V. M. Kalita and A. F. Lozenko

A thermodynamic analysis of the effect of the non-Heisenberg interionic spin-spin interactions on the temperature dependence of NMR frequency in $NiCl_2$ crystal is carried out.