

## О негейзенберговском вкладе в межспиновые взаимодействия антиферромагнетика с $S = 3/2$

В. М. Калита, А. Ф. Лозенко

*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03650, Украина*  
E-mail: lozenko@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 5 марта 2001 г.

Показано, что спин-гамильтониан межспиновых взаимодействий, записанный с использованием эффективных спинов, определенных на двух нижних дублетах магнитных ионов с частично замороженным орбитальным моментом, имеет негейзенберговский вид. Негейзенберговский вклад представлен межспиновыми слагаемыми, содержащими третьи степени проекций спина иона, анизотропен и сравним с билинейными межспиновыми взаимодействиями.

Показано, що спін-гамільтоніан міжспінових взаємодій, записаний з використанням ефективних спінів, визначених на двох нижніх дублетах магнітних іонів з частково замороженим орбітальним моментом, має негейзенбергівський вид. Негейзенбергівський вклад, представлений міжспіновими складовими, що містять треті степені проекцій спіну іону, є анізотропним та порівняним з білінійними міжспіновими взаємодіями.

PACS: 76.60.–k

Межионные спин-спиновые взаимодействия в спин-гамильтонианах задают, используя эффективные спины, определенные на функциях основного состояния атомов. С помощью таких гамильтонианов рассчитывают спиновые возбуждения, температурные зависимости намагниченности, магнитной восприимчивости, величины поля схлопывания подрешеток и т.д. Чаще всего спин-гамильтонианы записывают феноменологически, удовлетворяя симметрии кристалла. Как правило, в спин-гамильтониане антиферромагнетика содержится несколько феноменологических параметров, для определения которых приходится использовать данные разных экспериментов. При их анализе нужно учитывать, что намагниченность подрешетки и величина ее среднего спина, определенная как среднее суммы эффективных спинов, не равны между собой. Согласованности между намагниченностью и средним спином достигают, вводя  $g$ -фактор. При этом может оказаться, что величины  $g$ -фактора, определенные из электронного магнитного резонанса, антиферро-

магнитного резонанса и данных намагничивания в поле, будут заметно отличаться.

Для систем с замороженным орбитальным моментом спин-гамильтониан имеет вид суммы скалярных произведений спинов. Спин-гамильтониан [1] двухподрешеточного антиферромагнетика  $\text{CoCl}_2$ , рассчитанный на функциях дублетов основных состояний ионов  $\text{Co}^{++}$ , в связи с частичной замороженностью их орбитальных моментов билинеен по спинам и сильноанизотропен с межспиновой парной анизотропией.

В настоящей работе будет построен спин-гамильтониан двухподрешеточного антиферромагнетика, спины ионов которого определяются на их двух нижних дублетах, когда эффективный спин ионов равен  $s = 3/2$ . Для примера будет рассмотрен кристалл  $\text{CoCl}_2$ . Использование для  $\text{CoCl}_2$  спин-гамильтониана с эффективными спинами ионов  $s = 1/2$  [1] не дает удовлетворительного описания температурной зависимости частот антиферромагнитного резонанса [2,3] и поля схлопывания [2,4]. Температурная зависимость поля схлопывания в  $\text{CoCl}_2$  подобна температур-

ной зависимости квадрата среднего спина подрешетки. Такую зависимость поля схлопывания от спина в [2] объясняли, используя приближение значительного, сравнимого с билинейным, биквадратичного вклада в межспиновые взаимодействия.

Температурная зависимость спонтанной анизотропной в базисной плоскости магнитострикции в  $\text{CoCl}_2$  [4] подобна температурной зависимости четвертой степени среднего спина подрешетки. Феноменологическое описание такой температурной зависимости стрикции было сделано в [4] в предположении преобладающего в магнитоупругости  $\text{CoCl}_2$  вклада негейзенберговских взаимодействий четвертой степени по спину.

Величина анизотропной в плоскости стрикции в  $\text{CoCl}_2$  при  $T = 4,2$  К имеет значение  $6 \cdot 10^{-4}$  [5,6]. Авторы [7] такую большую величину стрикции связывают с одноионным механизмом ее возникновения. Используя эффективный спин-гамильтониан с  $s = 1/2$ , применить для  $\text{CoCl}_2$  одноионный механизм магнитострикции [7] невозможно, так как в этом случае нельзя ввести квадратичные (и более высоких степеней) одночастичные спиновые операторы.

В соответствии с правилами Хунда у свободного иона  $\text{Co}^{++}$  орбитальный момент равен  $L = 3$ , а спиновый момент  $S = 3/2$ . Преобладание кубического вклада кристаллического поля над тригональным позволяет проводить одночастичное рассмотрение ионных состояний  $\text{Co}^{++}$  в  $\text{CoCl}_2$  с помощью гамильтониана [1], записанного в виде

$$H = \lambda \mathbf{IS} + \delta (l_z^2 - 2/3), \quad (1)$$

где  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия,  $\delta$  – параметр тригональной компоненты

кристаллического поля,  $\mathbf{I}$  – оператор эффективного орбитального момента, записанный с учетом действия превосходящей кубической компоненты кристаллического поля [8], равный  $l = 1$ . Отношение параметров гамильтониана (1)  $\delta/\lambda$  в  $\text{CoCl}_2$  приблизительно равно 1,6 [1]. Ось квантования в (1) направлена вдоль тригональной оси.

Волновые функции дублета основного состояния и следующего за ним дублета иона  $\text{Co}^{++}$  имеют вид [1]

$$|\psi_{1\pm}\rangle = c_1|\mp 1, \pm 3/2\rangle + c_2|0, \pm 1/2\rangle + c_3|\pm 1, \mp 1/2\rangle, \quad (2)$$

$$|\psi_{2\pm}\rangle = b_1|0, \pm 3/2\rangle + b_2|\pm 1, \pm 1/2\rangle. \quad (3)$$

Матрицы компонент спинового момента, рассчитанные только для дублета основного состояния (2), пропорциональны матрицам Паули [1], а эффективный спин равен  $s = 1/2$ . При таком рассмотрении гамильтониан межспиновых взаимодействий в  $\text{CoCl}_2$  билинеен по спинам соседних ионов и анизотропен.

В соответствии с диаграммой уровней иона  $\text{Co}^{++}$  в кристалле  $\text{CoCl}_2$  [9] разность энергий двух нижних ионных дублетов равна 699 ГГц или порядка 35 К. Парамагнитная температура, пропорциональная обмену, в  $\text{CoCl}_2$  равна 38 К [10]. Как видим, эти величины сравнимы. В  $\text{CoCl}_2$  реализуется ситуация, когда обмен много меньше параметров гамильтониана (1), а разность энергий двух нижних уровней гамильтониана (1) сравнима с обменом. Поэтому определение гамильтониана межспиновых взаимодействий в  $\text{CoCl}_2$  следует проводить с учетом двух нижних дублетов магнитных ионов.

Используя волновые функции (2), (3), запишем матричные элементы  $S_z$ -проекции спина иона:

	$ \psi_{2+}\rangle$	$ \psi_{1+}\rangle$	$ \psi_{1-}\rangle$	$ \psi_{2-}\rangle$
$ \psi_{2+}\rangle$	$\frac{3}{2} b_1^2 + \frac{1}{2} b_2^2$	0	0	0
$ \psi_{1+}\rangle$	0	$\frac{3}{2} c_1^2 + \frac{1}{2} c_2^2 - \frac{1}{2} c_3^2$	0	0
$ \psi_{1-}\rangle$	0	0	$-\frac{3}{2} c_1^2 - \frac{1}{2} c_2^2 + \frac{1}{2} c_3^2$	0
$ \psi_{2-}\rangle$	0	0	0	$-\frac{3}{2} b_1^2 - \frac{1}{2} b_2^2$

Точно так же рассчитаем матричные элементы  $S_x$ -проекции спина иона:

	$ \psi_{2+}\rangle$	$ \psi_{1+}\rangle$	$ \psi_{1-}\rangle$	$ \psi_{2-}\rangle$
$ \psi_{2+}\rangle$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} b_1 c_2 + b_2 c_3$	0	0
$ \psi_{1+}\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2} b_1 c_2 + b_2 c_3$	0	$\sqrt{3} c_1 c_3 + c_2^2$	0
$ \psi_{1-}\rangle$	0	$\sqrt{3} c_1 c_3 + c_2^2$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} b_1 c_2 + b_2 c_3$
$ \psi_{2-}\rangle$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} b_1 c_2 + b_2 c_3$	0

Матрица для  $S_y$ -проекции имеет вид, аналогичный  $S_x$ .

Вводя эффективный спин  $s = 3/2$ , эти матрицы можно записать в виде

$$S_z = \gamma_1 s_z + \gamma_2 s_z^3, \quad S_{x,y} = \eta_1 s_{x,y} + \eta_2 (s_{x,y} s_z^2 + s_z^2 s_{x,y}), \quad (4)$$

где  $s_i$  ( $i = x, y, z$ ) — проекции эффективного спина с  $s = 3/2$ . Параметры  $\gamma$  и  $\eta$  в (4) выражаются через параметры волновых функций (2), (3):

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{1}{24} [27(3c_1^2 + c_2^2 - c_3^2) - (3b_1^2 + b_2^2)], \\ \gamma_2 &= \frac{1}{6} [3b_1^2 + b_2^2 - 3(3c_1^2 + c_2^2 - c_3^2)], \\ \eta_1 &= \frac{1}{4\sqrt{3}} [5\sqrt{3}(\sqrt{3}c_1 c_3 + c_2^2) - \sqrt{3}b_1 c_2 - 2b_2 c_3], \\ \eta_2 &= \frac{1}{2} [b_1 c_2 + \frac{2}{\sqrt{3}} b_2 c_3 - \sqrt{3}c_1 c_3 - c_2^2]. \end{aligned} \quad (5)$$

Обменное взаимодействие пары соседних ионов записывается в виде

$$H_{ij} = J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (6)$$

где  $i, j$  задают позиции соседних ионов, а  $J$  — параметр обмена.

Используя (4) и результаты [1], получаем, что гамильтониан межспиновых взаимодействий, реализуемый на двух нижних дублетах ионов  $\text{Co}^{++}$ , имеет вид

$$\begin{aligned} H_{ij} = J \left\{ \gamma_1^2 s_{iz} s_{jz} + \gamma_1 \gamma_2 (s_{iz} s_{jz}^3 + s_{iz}^3 s_{jz}) + \gamma_2^2 s_{iz}^3 s_{jz}^3 + \right. \\ \left. + \eta_1^2 s_{ix} s_{jx} + \eta_1 \eta_2 [s_{ix} (s_{jx} s_{jz}^2 + s_{jz}^2 s_{jx}) + s_{jx} (s_{ix} s_{iz}^2 + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left. + s_{iz}^2 s_{ix})] + \eta_2^2 (s_{ix} s_{iz}^2 + s_{iz}^2 s_{ix}) (s_{jx} s_{jz}^2 + s_{jz}^2 s_{jx}) + \right. \\ \left. + \eta_1^2 s_{iy} s_{jy} + \eta_1 \eta_2 [s_{iy} (s_{jy} s_{jz}^2 + s_{jz}^2 s_{jy}) + s_{jy} (s_{iy} s_{iz}^2 + \right. \\ \left. + s_{iz}^2 s_{iy})] + \eta_2^2 (s_{iy} s_{iz}^2 + s_{iz}^2 s_{iy}) (s_{jy} s_{jz}^2 + s_{jz}^2 s_{jy}) \right\}. \quad (7) \end{aligned}$$

Гамильтониан (7) для эффективных спинов (4) содержит билинейные межспиновые слагаемые и межспиновые кубические от проекций эффективного спина ионов слагаемые.

Спиновое представление двух нижних дублетов одночастичного гамильтониана (1) можно записать в виде [8]

$$D \left[ s_z^2 - \frac{1}{3} s(s+1) \right], \quad (8)$$

где константа  $D$  равна разности энергий нижних дублетов  $E_1$  и  $E_2$  и сравнима с  $J$ :

$$D = \frac{E_2 - E_1}{2}. \quad (9)$$

Обозначая параметры внутривузельного и межвузельного (межслоевого) обменов  $J_{11}$  и  $J_{12}$ , спин-гамильтониан для  $\text{CoCl}_2$  с учетом (4) (5) запишем в виде

$$\begin{aligned} H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta ij} J_{\alpha\beta} \left\{ \gamma_1^2 s_{\alpha iz} s_{\beta jz} + 2\gamma_1 \gamma_2 s_{\alpha iz} s_{\beta jz}^3 + \right. \\ \left. + \gamma_2^2 s_{\alpha iz}^3 s_{\beta jz}^3 + \eta_1^2 (s_{\alpha ix} s_{\beta jx} + s_{\alpha iy} s_{\beta jy}) + \right. \\ \left. + 2\eta_1 \eta_2 [s_{\alpha ix} (s_{\beta jx} s_{\beta jz}^2 + s_{\beta jz}^2 s_{\beta jx}) + s_{\alpha iy} (s_{\beta jy} s_{\beta jz}^2 + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + s_{\beta jz}^2 s_{\beta jy}] + \eta_2^2 [(s_{\alpha ix}^2 s_{\alpha iz}^2 + s_{\alpha iz}^2 s_{\alpha ix}^2) (s_{\beta jx}^2 s_{\beta jz}^2 + \\
 & + s_{\beta jz}^2 s_{\beta jx}^2) + (s_{\alpha iy}^2 s_{\alpha iz}^2 + s_{\alpha iz}^2 s_{\alpha iy}^2) (s_{\beta jy}^2 s_{\beta jz}^2 + s_{\beta jz}^2 s_{\beta jy}^2)] + \\
 & + \sum_{\alpha i} D \left( s_{\alpha iz}^2 - \frac{1}{3} s (s + 1) \right), \quad (10)
 \end{aligned}$$

где  $\alpha, \beta = 1, 2$  – номера подрешеток.

При записи (10) считается, что  $J_{11}$  и  $J_{12}$  много меньше параметров  $\delta$  и  $\lambda$ . Структура уровней иона  $\text{Co}^{++}$ , рассчитанная в [1], определяется величиной отношения  $\delta/\lambda$ . Она подобна структуре, приведенной в [9]. Соглашаясь с величиной отношения  $\delta/\lambda$ , используемого в [1], и подставляя в (5) параметры волновых функций (2), (3)  $c_1 = 0,59$ ,  $c_2 = -0,70$ ,  $c_3 = 0,40$ ,  $b_1 = 0,88$ ,  $b_2 = -0,47$ , рассчитанные в [1], получаем оценку численных значений параметров гамильтониана (10)  $\gamma_1 = 1,440$ ,  $\gamma_2 = -0,263$ ,  $\eta_1 = 1,333$ ,  $\eta_2 = -0,649$ .

Анизотропия билинейных слагаемых в (10), исходя из численных значений  $\gamma_1$  и  $\eta_1$ , которые почти равны между собой, незначительна и отвечает типу «легкая» ось, а не «легкая» плоскость, как в  $\text{CoCl}_2$ . Произведения параметров  $\gamma_1\gamma_2$  и  $\eta_1\eta_2$  отрицательны, причем  $\eta_1\eta_2 < \gamma_1\gamma_2$ , поэтому анизотропия слагаемых, содержащих первую и третью степень операторов соседних спинов, будет легкоосного типа, но при условии, что среднее от кубических компонент спиновых операторов имеет такой же знак, как и среднее от линейных спиновых операторов. Когда их знаки разные, то такая межспиновая анизотропия будет легкоплоскостного типа. Слагаемые, содержащие третьи степени спиновых операторов пары ионов, имеют легкоплоскостной тип анизотропии.

Спин-гамильтониан (10) содержит одноионные анизотропные слагаемые. Из приведенных численных значений параметров гамильтониана (1) следует, что одноионная анизотропия, описываемая параметром  $D$  в (10), является преобладающей и обеспечивает легкоплоскостной тип анизотропии в  $\text{CoCl}_2$ .

Из (4) и (10) следует, что истинный спин иона и, соответственно, среднее поле, в котором находится ион в упорядоченном состоянии, нелинейны по величине эффективного спина иона. Обсуждаемые в начале статьи проблемы магнетизма кристалла  $\text{CoCl}_2$  могут быть вызваны такой нелинейностью. Изучение свойств гамильтониана (10) будет проведено в следующих работах.

В заключение отметим, что негейзенберговский вклад в спин-гамильтонианы, как правило, получают в теории возмущений, и он, вообще говоря, не может быть очень большим. При этом в основном речь идет о биквадратичном [11] вкладе в межспиновые взаимодействия типа  $(\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2)^2$ . Негейзенберговский вклад в спин-гамильтониан, полученный в этой работе, связан с частичной замороженностью орбитального момента. Такая негейзенберговость эффективного спин-гамильтониана описывается слагаемыми с третьими степенями проекций спиновых операторов ионов и сильноанизотропна. Вклад такой негейзенберговской добавки сравним с вкладом билинейных слагаемых.

Авторы выражают благодарность профессору С. М. Рябченко за обсуждения при выполнении этой работы.

1. М. Е. Lines, *Phys. Rev.* **131**, 546 (1963).
2. А. Ф. Лозенко, С. М. Рябченко, *ЖЭТФ* **65**, 1085 (1973).
3. I. S. Jacobs, S. Roberts, and S. D. Silverstein, *J. Appl. Phys.* **39**, 816 (1968).
4. В. М. Калита, А. Ф. Лозенко, С. М. Рябченко, *ФНТ* **26**, 671 (2000).
5. А. Ф. Лозенко, П. Е. Пархомчук, С. М. Рябченко, П. А. Троценко, *ФНТ* **14**, 941 (1988).
6. В. М. Калита, А. Ф. Лозенко, С. М. Рябченко, П. А. Троценко, *УФЖ* **43**, 1469 (1998).
7. E. Callen and H. Callen, *Phys. Rev.* **139**, 455 (1965).
8. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
9. K. R. A. Ziebeck, C. Escribe, J. P. Redoubts, and J. Gelard, *Solid State Commun.* **23**, 867 (1977).
10. C. Starr, F. Bitter, and A. R. Kaufman, *Phys. Rev.* **58**, 977 (1940).
11. K. Yosida, *J. Appl. Phys.* **39**, 511 (1968).

#### On the non-Heisenberg contribution to interspin interactions of an antiferromagnet with $S = 3/2$

V. M. Kalita and A. F. Lozenko

It is shown that the spin-Hamiltonian written in terms of effective spins determined at two lower doublets of magnetic ions with partially quenched orbital angular momentum has a non-Heisenberg form. The non-Heisenberg contribution involves interspin additives which are cubic in the ion spin projection. This contribution is anisotropic and comparable with bilinear interspin interaction.