

О ВЛИЯНИИ МАГНИТОСТРИКЦИИ НА СПЕКТРЫ ЯМР ВАН-ФЛЕКОВСКИХ ПАРАМАГНЕТИКОВ

С.А.Альтшулер, А.А.Кудряшов, М.А.Теплов, Д.Н.Терпиловский

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) обнаружена анизотропия ван-флековской парамагнитной восприимчивости тетрагонального кристалла LiTmF_4 в плоскости (001). Глубина осцилляций восприимчивости $\sim H^2$ и равна $1,3 \cdot 10^{-2}$ в поле $H = 6,7$ кЭ. Расчет методом возмущений показал, что анизотропия χ обусловлена магнитострикцией кристалла и перемешиванием волновых функций Tm^{3+} в магнитном поле.

В работе¹ сообщалось о наблюдении анизотропии поперечной составляющей намагниченности тетрагонального кристалла TmPO_4 в полях от 10 до 130 кЭ. Используя метод ЯМР в относительно слабых магнитных полях, мы обнаружили аналогичный эффект в кристалле LiTmF_4 , известном гигантской магнитострикцией² при гелиевых температурах. Ранее установлено³, что сдвиг a_{ij} линии ЯМР редкоземельных ионов в ван-флековских парамагнетиках пропорционален парамагнитной восприимчивости и может достигать очень больших величин (~ 100). В частности, магнитный резонанс ядер ^{169}Tm (спин $I = 1/2$) в кристалле LiTmF_4 описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H}_I = -\gamma_I \hbar (1 + a_{\parallel}) H_z I_z - \gamma_I \hbar (1 + a_{\perp}) (H_x I_x + H_y I_y), \quad (1)$$

параметры которого a_i пропорциональны соответствующим компонентам χ_{ij} тензора восприимчивости, т.е. возрастают при охлаждении кристалла и при $T < 5$ К не зависят от температуры ($a_{\parallel}^{(0)} = 1,74$, $a_{\perp}^{(0)} = 67,5$, $\gamma_I = 2\pi 352 \text{ с}^{-1} \text{ Э}^{-1}$ – гиромангнитное отношение "свободных" ядер тулия). Поскольку резонансные поля могут быть измерены с высокой точностью, естественно было ожидать, что небольшие вариации парамагнитной восприимчивости LiTmF_4 , обязанные изменению энергии кристалла вследствие магнитострикционной деформации, удастся обнаружить как вариации парамагнитного сдвига ЯМР ^{169}Tm на высоких частотах.

Эксперименты проводились при температуре 4,2 К, регистрация ЯМР осуществлялась с помощью автодинного детектора на частотах, близких к собственной частоте коаксиального ввода в криостат. Для исключения влияния размагничивающего поля поверхности образца LiTmF_4 была придана форма шарика диаметром ~ 4 мм. В начале каждого эксперимента производилась юстировка наклона криостата в межполюсном зазоре, в результате которой ось c кристалла совмещалась с поворотной осью электромагнита. Ориентация оси a кристалла в плоскости вращения электромагнита устанавливалась по виду спектра ЯМР ^{169}F (в магнитном поле, направленном под углом $\varphi = 22^\circ$ к оси a , спектр фтора обращается в одиночную линию). Результаты измерений эффективного гиромангнитного отношения $\gamma_{\perp}(\varphi) = \gamma_I [1 + a_{\perp}(\varphi)]$ ядер тулия на частотах 123, 140 и 162 МГц представлены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что величина γ_{\perp} осциллирует при изменении ориентации внешнего поля в плоскости (001); глубина осцилляций $(\gamma_{\perp}^{\max} - \gamma_{\perp}^{\min}) / \langle \gamma_{\perp} \rangle$ возрастает с увеличением резонансного поля как H^2 (рис. 2).

Гамильтониан иона Tm^{3+} ($4f^{12}$, 3H_6) можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{кр}} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{эф}}, \quad (2)$$

где $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ – энергия иона в кристаллическом электрическом поле, \mathcal{H}_z – зеемановская энергия, $\mathcal{H}_{\text{эф}}$ – оператор электрон-фононного взаимодействия (явный вид последнего приведен в работе⁴). Кристаллическое поле расщепляет нижний уровень 3H_6 основного мультиплета иона Tm^{3+} на ряд дублетов и синглетов. В работе⁵ был выполнен расчет штарковской структуры состояния 3H_6 для LiTmF_4 в системе кристаллографических осей, там же даны

волновые функции иона Tm^{3+} . При низких температурах возбужденные уровни энергии иона Tm^{3+} не заселены, поэтому парамагнитная восприимчивость кристалла $\chi = -\partial^2 E / \partial H^2$ определяется только энергией E основного (синглетного) состояния. В интересующем нас случае слабых магнитных полей ($\mathcal{H}_z \ll \mathcal{H}_{кр}$) энергию основного синглета можно определить методом возмущений. Вычисления¹⁾, выполненные с использованием волновых функций из работы², приводят к следующему выражению для приращения энергии основного состояния иона Tm^{3+} в магнитном поле $H \perp c$:

$$\Delta E = E_z^{(2)} + E_z^{(4)} + E_z^{(3)} \varepsilon \Phi \quad (3)$$

Здесь

$$E_z^{(2)} = -3,28 \cdot 10^{-25} \text{ —} \quad (4)$$

— поправка второго порядка по \mathcal{H}_z , обуславливающая изотропную в плоскости (001) ван-Флекковскую восприимчивость $\chi_{\perp}^{(2)}$;

$$E_z^{(4)} = -(3,20 \cos 4\varphi + 2,82 \sin 4\varphi - 4,27) \cdot 10^{-36} H^4 \text{ —} \quad (5)$$

— поправка четвертого порядка по \mathcal{H}_z , дающая анизотропный вклад $\chi_{\perp}^{(4)}$ в поперечную составляющую восприимчивости;

$$E_z^{(3)} \varepsilon \Phi = -(9,81 \cos 4\varphi + 8,31 \sin 4\varphi + 12,70) \cdot 10^{-36} H^4 \text{ —} \quad (6)$$

поправка третьего порядка, возникающая в результате комбинации \mathcal{H}_z (дважды) и $\mathcal{H}_{\varepsilon\Phi}$ и дающая магнитострикционный вклад $\chi_{\perp}^{(3)}$ в восприимчивость.

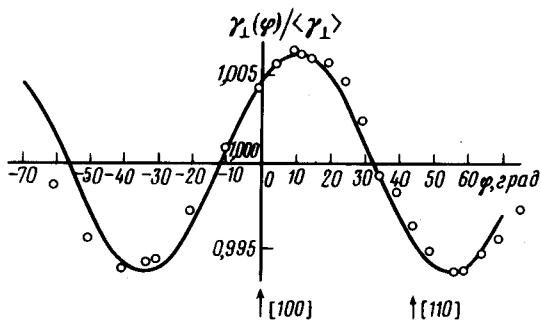


Рис. 1

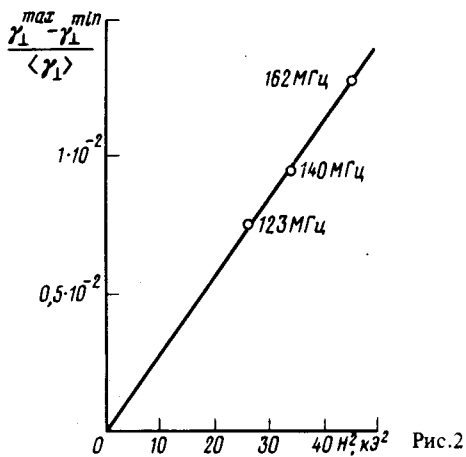


Рис. 2

Рис. 1. Угловая зависимость эффективного гиромагнитного отношения ядер ^{169}Tm в кристалле $LiTmF_4$. Магнитное поле перпендикулярно оси c кристалла; температура 4,2 К, частота 162 МГц, $\langle \gamma_{\perp} \rangle = 2\pi \cdot 2,4 \times 10^4 \text{ с}^{-1} \text{ Э}^{-1}$ — среднее значение γ_{\perp} , сплошная кривая — $\gamma_{\perp}(\varphi) / \langle \gamma_{\perp} \rangle = 1 + (1,08 \cos 4\varphi + 0,926 \sin 4\varphi) 10^{-10} H^2$ (ср (8)).

Рис. 2. Глубина осцилляций гиромагнитного отношения как функция H^2 ; сплошная линия — $(\gamma_{\perp}^{max} - \gamma_{\perp}^{min}) / \langle \gamma_{\perp} \rangle = 2,9 \cdot 10^{-10} H^2$.

Поскольку парамагнитный сдвиг ЯМР a_{\perp} много больше единицы, а $\chi_{\perp}^{(3)}$ и $\chi_{\perp}^{(4)}$ малы в сравнении с $\chi_{\perp}^{(2)}$, вариации эффективного гиромагнитного отношения ядер тулия довольно точно воспроизводят изменения парамагнитной восприимчивости $LiTmF_4$:

$$\Delta \gamma_{\perp} / \langle \gamma_{\perp} \rangle \cong (\chi_{\perp}^{(3)} + \chi_{\perp}^{(4)}) / \chi_{\perp}^{(2)} \quad (7)$$

1) Методика расчета магнитострикционной деформации описана в работе⁴

Дифференцируя (4) – (6) дважды по H и подставляя результат в (7), находим:

$$\Delta\gamma_{\perp} / \langle \gamma_{\perp} \rangle \cong (2,38 \cos 4\varphi + 2,04 \sin 4\varphi + 1,55) \cdot 10^{-10} H^2. \quad (8)$$

Согласно (8) эффективное гиромагнитное отношение ядер тулия должно иметь максимум при $\varphi_{max} = 10,1^\circ$; наши измерения (рис.1) дали величину $\varphi_{max} \cong 11^\circ$, которая превосходно согласуется с предсказанной. Измеренная глубина осцилляций $(\gamma_{\perp}^{max} - \gamma_{\perp}^{min}) / \langle \gamma_{\perp} \rangle$ оказалась равной $2,9 \cdot 10^{-10} H^2$ (рис.2), т.е. приблизительно вдвое меньше расчетной величины $6,27 \cdot 10^{-10} H^2$ (см. (8)). Имея в виду, что уровни энергии и волновые функции иона Tm^{3+} в $LiTmF_4$ хорошо известны и, следовательно, магнитная поправка $E_z^{(4)}$ к энергии основного синглета вычислена достаточно точно, причиной расхождения теории с экспериментом следует признать неточность оценки величины $E_z^{(3)} - \Delta\epsilon\phi$. Очевидно, в действительности магнитострикционная поправка не превосходит магнитную в три раза (как это следует из (5) и (6)), а близка к ней.

Авторы благодарны С.Л.Кораблевой за выращивание высококачественного монокристалла $LiTmF_4$, М. Е. Тагирову за помощь в измерениях и Б.З.Малкину за полезные дискуссии.

Литература

1. Иоффе В.А., Андроненко С.И., Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Бажан А.Н., Базан Ч. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 586.
2. Альтшулер С.А., Кротов В.И., Малкин Б.З. Письма в ЖЭТФ, 1980, 32, 232.
3. Альтшулер С.А., Теплов М.А. Проблемы магнитного резонанса. М.: Наука, 1978, 14.
4. Бумагина Л.А., Кротов В.И., Малкин Б.З., Хасанов А.Х. ЖЭТФ, 1981, 80, 1543.
5. Аухадеев Ф.Л., Жданов Р.Ш., Теплов М.А., Терпиловский Д.Н. ФТТ, 1981, 23, 2225