

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физических проблем им. П.Л. Капицы
Российской академии наук

На правах рукописи

Глазков Василий Николаевич

**Электронный спиновый резонанс в низкотемпературных
парамагнетиках**

Специальность 1.3.10 –
физика низких температур

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2022

Оглавление

I Введение	7
1 Низкотемпературные парамагнетики с щелевым спектром возбуждений	15
1.1 Свойства спин-щелевых систем	15
1.2 Примеры спин-щелевых систем	18
1.2.1 Системы связанных димеров	18
1.2.2 Структуры типа “спиновая лестница” и родственные системы	25
1.2.3 Цепочки спинов $S = 1$	32
1.3 Ключевые концепции физики спин-щелевых систем	38
1.3.1 Индуцированный полем антиферромагнитный порядок в спин-щелевых парамагнетиках	38
1.3.2 Модель бозе-эйнштейновской конденсации возбуждений спин-щелевого парамагнетика в поле закрытия спиновой щели	41
1.3.3 Модель эффективной анизотропии для триплетных возбуждений.	43
1.3.4 Гидродинамическая модель описания низкотемпературных парамагнетиков	47
1.3.5 Дефекты в спин-щелевой системе	53
II Экспериментальная методика	60
2 Основы методики магнитно-резонансной спектроскопии	61
2.1 ЭПР парамагнитных ионов	61
2.2 Спиновая релаксация и ширина линии ЭПР	64
2.3 Обменное сужение многокомпонентного спектра ЭПР	65
2.4 Антиферромагнитный резонанс	67
3 Особенности магнитно-резонансной спектроскопии спин-щелевых парамагнетиков	69
3.1 Спектр ЭПР триплетных возбуждений при $T \lesssim \Delta$	69
3.2 Синглет-триплетные переходы	71
3.3 Антиферромагнитный резонанс в индуцированной полем упорядоченной фазе .	72

3.4 Процессы спиновой релаксации	72
4 Описание экспериментальной установки	75
III Низкотемпературные парамагнетики на основе ионов со спином $S = 1/2$	81
5 TlCuCl_3: трёхмерная система связанных димеров	82
5.1 Структура и свойства TlCuCl_3	82
5.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов	88
5.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение	89
5.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в TlCuCl_3	89
5.3.2 Зависимость наблюдаемых параметров тонкой структуры спектра ЭПР тройных возбуждений от температуры	92
5.3.3 Влияние температуры на положение высокополевых мод магнитного резо- нанса	98
5.3.4 Антиферромагнитный резонанс в индуцированной полем упорядоченной фазе: качественные результаты	101
5.3.5 Применение гидродинамической модели для описания частот магнитного резонанса в TlCuCl_3	103
5.4 Выводы	108
6 РНСС: двумерная система связанных димеров	110
6.1 Структура и свойства РНСС	110
6.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов	116
6.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение	119
6.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в РНСС	119
6.3.2 Тонкая структура спектров поглощения и параметры эффективной анизо- тропии	122
6.3.3 Режимы релаксации спиновой прецессии в РНСС	130
6.3.4 Определение доминирующих анизотропных спин-спиновых взаимодей- ствий в РНСС	133
6.3.5 Антиферромагнитный резонанс в индуцированной полем антиферромаг- нитной фазе РНСС	138
6.3.6 Анизотропия критического поля закрытия спиновой щели	140
6.4 Выводы	142

7	DIMPY: квазиодномерная система типа “спиновая лестница”	143
7.1	Структура и свойства DIMPY	143
7.2	Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов	147
7.3	Экспериментальные результаты и их обсуждение	148
7.3.1	Наблюдаемые моды магнитного резонанса в DIMPY	148
7.3.2	Тонкая структура спектров ЭПР триплетных возбуждений и анизотропные спин-спиновые взаимодействия	152
7.3.3	Зависимость параметров тонкой структуры спектра ЭПР в DIMPY от магнитного поля	153
7.3.4	Режимы релаксации спиновой прецессии в DIMPY	156
7.3.5	Высокотемпературная ширина линии ЭПР и анизотропные спин-спиновые взаимодействия	159
7.4	Выводы	162
8	sul-Cu₂Cl₄: квазиодномерная система типа “спиновая трубка”	163
8.1	Структура и свойства sul-Cu ₂ Cl ₄	163
8.2	Особенности подготовки образцов и проведения эксперимента	170
8.3	Экспериментальные результаты и их обсуждение	172
8.3.1	Наблюдаемые моды магнитного резонанса в sul-Cu ₂ Cl ₄	172
8.3.2	Синглет-триплетные переходы в sul-Cu ₂ Cl ₄	177
8.3.3	Магнитный резонанс в индуцированной полем неколлинеарной антиферромагнитно-упорядоченной фазе в sul-Cu ₂ Cl ₄	180
8.4	Выводы	181
IV	Низкотемпературные парамагнетики на основе цепочек спинов $S = 1$	183
9	PbNi₂V₂O₈: цепочка спинов $S = 1$ халдейновского типа	184
9.1	Структура и свойства PbNi ₂ V ₂ O ₈	184
9.2	Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов	188
9.3	Экспериментальные результаты и их обсуждение	189
9.3.1	Экспериментальные данные по магнитному резонансу и измерениям намагниченности в PbNi ₂ V ₂ O ₈	189
9.3.2	Модель эффективной анизотропии и величина расцепления триплетных подуровней	192
9.3.3	Применение гидродинамической модели для описания анизотропии критического поля в PbNi ₂ V ₂ O ₈	193

9.3.4 Влияние заселённости триплетных состояний на тонкую структуру спектра ЭПР	196
9.4 Выводы	202
10 NTENP: димеризованная цепочка спинов $S = 1$	204
10.1 Структура и свойства NTENP	204
10.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов	210
10.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение	210
10.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в NTENP	210
10.3.2 Определение параметров эффективной анизотропии для триплетных возбуждений в NTENP	215
10.3.3 Релаксация спиновой прецессии в NTENP	216
10.3.4 Синглет-триплетные переходы и антиферромагнитный резонанс	219
10.3.5 Расщепление мод магнитного резонанса в NTENP под действием межцепочечных взаимодействий	223
10.3.6 Распад триплетных возбуждений в NTENP	228
10.4 Выводы	231
11 DTN: цепочки спинов $S = 1$ с сильной анизотропией	232
11.1 Структура и свойства DTN	232
11.2 Особенности подготовки образцов и постановки эксперимента	237
11.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение	238
11.3.1 Моды магнитного резонанса в DTN	238
11.3.2 Модельное описание мод магнитного резонанса в DTN	240
11.4 Выводы	246
V Низкотемпературные парамагнетики с дефектами	247
12 Немагнитное разбавление двумерной системы связанных димеров PHCC	248
12.1 Структура и свойства PHCC:Br	248
12.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов	250
12.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение	251
12.3.1 Магнитная восприимчивость PHCC:Br	251
12.3.2 Моды магнитного резонанса в PHCC:Br	252
12.3.3 Влияние немагнитного разбавления на спиновую релаксацию	257
12.3.4 Формирование парамагнитных центров со спином $S = 1$	258
12.3.5 Свойства образца PHCC:Br с полным замещением хлора на бром	262
12.4 Выводы	265

13 Диамагнитное разбавление соединения типа “спиновая лестница” DIMPY	266
13.1 Свойства DIMPY:Zn	266
13.2 Особенности подготовки образцов и проведения эксперимента	269
13.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение	270
13.3.1 Температурная зависимость спектров резонансного поглощения и режимы спиновой релаксации	270
13.3.2 Магнитный резонанс взаимодействующих спиновых кластеров	273
13.3.3 Подавление связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации при диамагнитном разбавлении	277
13.4 Выводы	280
VI Заключение	281

Часть I

Введение

Актуальность работы

До недавнего времени спиновый резонанс в парамагнетиках изучался при высоких температурах, когда спиновая энтропия близка к $\ln(2S + 1)$. Спин-спиновые взаимодействия (в первую очередь — обменное) приводят к тому, что в большинстве случаев при понижении температуры происходит переход в ферромагнитное или антиферромагнитное состояние. Однако, в последнее время был обнаружен ряд веществ, в которых магнитный порядок не возникает и при очень низких температурах, даже когда энтропия спиновой системы оказывается много меньше, чем $\ln(2S + 1)$ на магнитный ион. Такое низкотемпературное парамагнитное состояние спиновой системы аналогично особому состоянию квантовых жидкостей ^3He и ^4He , где в широкой области температур выше переходов в сверхтекущие состояния наблюдаются сильные эффекты квантового вырождения.

Присутствие сильных спин-спиновых взаимодействий приводит к появлению коллективных возбуждений, а в некоторых случаях — к неустойчивости парамагнитного состояния относительно перехода в то или иное магнитно-упорядоченное состояние. В литературе сформировалось несколько терминов, используемых для обозначения низкотемпературных парамагнетиков: *спиновая жидкость* (подчеркивая аналогию с “незатвердевающими” квантовыми жидкостями [1]), *коллективный парамагнетик* (cooperative paramagnetism в англоязычной литературе*) и *квантовый магнетик*[†] (quantum magnet в англоязычной литературе [3]).

Структура различных упорядоченных и неупорядоченных фаз низкотемпературных парамагнетиков, фазовые переходы между этими фазами и различные виды элементарных возбуждений активно изучаются в последние десятилетия. Большое разнообразие магнитных диэлектриков, отличающихся параметрами взаимодействий, особенностями строения кристаллической решётки и другими свойствами позволяют целенаправленно искать среди них реализации различных теоретических моделей [4]. Экспериментальное изучение физических свойств таких модельных систем позволяет проводить прямую проверку теоретических предсказаний, изучать устойчивость различных состояний к экспериментальному воздействию, искать и обнаруживать новые физические явления, не укладывающиеся в простые модели.

В этой работе будет рассматриваться один из типов низкотемпературных парамагнетиков: *спин-щелевые парамагнетики*. К спин-щелевым парамагнетикам относятся магнитные диэлектрики с антиферромагнитным взаимодействием спинов, не демонстрирующие возникновение традиционного магнитного порядка, в спектре коллективных возбуждений которых присутствует энергетическая щель обменной природы либо, в некоторых случаях, энергетическая щель,

* Термин впервые предложен Ж. Вилланом в 1979 году [2]

[†] Название “квантовый магнетик” в русскоязычной традиции является несколько некорректным дословным заимствованием англоязычного термина. Это название подчеркивает отличие низкотемпературных парамагнетиков от “классических” парамагнетиков, в которых происходит переход в ферро- или антиферромагнитное состояние. В то же время, само существование атомного магнитного момента есть, по определению, квантовый эффект.

связанная с доминирующим анизотропным взаимодействием.* Работа посвящена исследованию элементарных возбуждений и фазовых переходов в таких низкотемпературных парамагнетиках, а также влиянию немагнитного разбавления на некоторые свойства основного состояния и элементарных возбуждений таких систем.

Фундаментальный интерес к этим системам связан с относительной простотой их устройства, сочетающейся с многообразием тонких эффектов, специфичных для конкретных систем, а также с возможностью воздействовать на них, изменяя температуру, прикладывая внешнее магнитное поле, или путём контролируемого разбавления магнитного кристалла. В частности, при низких температурах щелевой характер спектра магнитных возбуждений позволяет универсальным образом описывать магнитные свойства таких систем как свойства разреженного газа квазичастиц. Взаимодействие квазичастичных возбуждений друг с другом приводит к различным сценариям релаксации спиновой прецессии. При приложении магнитного поля в таких системах возникает неожиданный фазовый переход в индуцированное полем *антиферромагнитное* состояние, который для гейзенберговской спиновой системы может быть описан как бозе-конденсация триплетных возбуждений [3, 5, 6]. Индуцированные полем антиферромагнитные фазы представляют собой занимательный объект, связанный с управлением спиновой щелью с помощью магнитного поля.

Для изучения этих эффектов экспериментально исследованы свойства представительного ряда низкотемпературных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений с различной природой возникновения щели в спектре: двумерная (PHCC) и трёхмерная ($TlCuCl_3$) системы связанных димеров, квазиодномерные спиновые системы типа “спиновая лестница” (DIMPY) и “спиновая трубка” ($sul\text{-}Cu_2Cl_4$), цепочки спинов $S = 1$ халдейновского ($PbNi_2V_2O_8$) и димерного (NTENP) типа, цепочки спинов $S = 1$ с доминирующей одноионной анизотропией (DTN), а также система типа “спиновая лестница” и двумерная система связанных димеров с немагнитным разбавлением. Полученные данные позволяют провести сравнительный анализ результатов применения универсальных подходов к описанию свойств низкотемпературных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений, достоверно подтвердить справедливость используемых общих подходов, а также обнаружить интересные индивидуальные особенности исследуемых систем.

Экспериментальное исследование проводилось при помощи методики магнитно-резонансной спектроскопии в широком диапазоне частот, полей и температур. Чувствительность и высокое энергетическое разрешение выбранной методики позволяет обнаруживать небольшие расщепления подуровней спиновых возбуждений, наблюдать и однозначно идентифицировать переходы между различными подуровнями. Особенностью использованной методики является возможность проводить измерения в высоких магнитных полях (до 12 Тл), на частотах от 5 до 300 ГГц и при температурах от комнатной до 0.4 К.

* В спектре спиновых волн в “традиционных” магнетиках также может возникать щель при учёте различных анизотропных взаимодействий, что обычно является малой поправкой. В обменном приближении спектр ферромагнитных или антиферромагнитных магнонов бесщелевый.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту

В работе получены следующие основные результаты, которые выносятся на защиту (в квадратных скобках перечислены статьи из списка ниже, в которых эти результаты опубликованы):

- Экспериментальное обнаружение сигнала антиферромагнитного резонанса в индуцированной магнитным полем упорядоченной фазе различных низкотемпературных парамагнетиков (для трёхмерной системы связанных димеров TlCuCl₃, двумерной системы связанных димеров PHCC, одномерной спиновой системы типа “спиновая трубка” sul-Cu₂Cl₄, для димеризованной цепочки спинов $S = 1$ NTENP и одномерной системы спинов $S = 1$ с сильной анизотропией DTN). [C2,C8,C9,C11,C12,C14,C15]
- Экспериментальное обнаружение тонкой структуры триплетных возбуждений спин-щелевых парамагнетиков, являющееся прямым экспериментальным доказательством триплетной природы коллективных возбуждений. Определение параметров взаимодействия триплетных возбуждений с эффективным кристаллическим полем для изученного ряда низкотемпературных парамагнетиков (TlCuCl₃, PHCC, система типа “спиновая лестница” DIMPY, sul-Cu₂Cl₄, система с халдейновскими цепочками спинов $S = 1$ PbNi₂V₂O₈, NTENP). [C2,C5,C7,C8,C10,C13,C15]
- Экспериментальное наблюдение различных режимов спиновой релаксации в спин-щелевых парамагнетиках в широком диапазоне температур (TlCuCl₃, PHCC, DIMPY, NTENP), изучение влияния различных видов немагнитного разбавления на релаксацию спиновой прецессии (для PHCC:Br и DIMPY:Zn). [C2,C3,C5,C6,C8,C15]
- Экспериментальное обнаружение возникновения магнитных центров со спином $S = 1$ при немагнитном разбавлении двумерной димерной спиновой системы PHCC. [C4,C6]
- Создание теоретического описания мод магнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе системы цепочек спинов $S = 1$ с сильной одноионной анизотропией DTN в рамках комбинации модели сильной связи и теории молекулярного поля. [C1]
- Описание с помощью применения общей гидродинамической теории [7] спектров резонансного поглощения в низкотемпературных парамагнетиках как в низкополевой парамагнитной фазе, так и в фазе с индуцированным полем антиферромагнитным упорядочением (на примере TlCuCl₃, PHCC, PbNi₂V₂O₈, NTENP). [C2,C7,C8,C10]

Новизна полученных экспериментальных результатов обеспечивается применением чувствительной методики многочастотной низкотемпературной спектроскопии магнитного резонанса, использованием образцов высокого качества, проведением экспериментов на различных образцах и в различных условиях (при разных ориентациях приложенного магнитного поля, разных температурах итд.). Новизна в интерпретации результатов обусловлена комплексным анализом

полученных новых результатов в комбинации с результатами, полученными другими исследовательскими группами с использованием других экспериментальных методик, что позволяет сочетать сильные стороны различных экспериментальных подходов для получения достоверных выводов. Новизна применённых теоретических подходов и модельных вычислений заключается в применении единого гидродинамического подхода [7] к описанию спин-щелевых парамагнетиков разного типа, применением результатов теории и моделирования к описанию новых экспериментальных результатов, разработке новых теоретических моделей.

Полученные результаты являются значимыми для понимания фундаментальных свойств низкотемпературных парамагнетиков, в том числе для прояснения роли анизотропных спин-спиновых взаимодействий на их спектр элементарных возбуждений, структуру различных фаз и на переходы между различными фазами таких систем. Обнаруженные уникальные особенности некоторых из исследованных систем могут представлять интерес для проверки точности различных моделей или численных методов, используемых для описания низкотемпературных парамагнетиков.

Основные результаты работы опубликованы в российских и международных реферируемых научных журналах :

- C1 Глазков В.Н., “Антиферромагнитный резонанс в спин-щелевом магнетике с сильной однокационной анизотропией”, Письма в ЖЭТФ **112**, 688 (2020)
- C2 Глазков В.Н., “Магнитный резонанс в коллективных парамагнетиках с щелевым спектром возбуждений”, ЖЭТФ **158**, 57 (2020)
- C3 Yu.V.Krasnikova, V.N.Glazkov, A.Ponomaryov, S.Zvyagin, K.Yu.Povarov, S.Galeski, A.Zheludev, “Electron spin resonance study of spin relaxation in the strong-leg spin ladder with non-magnetic dilution”, Phys.Rev.B **100**, 144446 (2019)
- C4 V.N.Glazkov, Yu.V.Krasnikova, D.Huvonen, A.Zheludev, “Formation of the $S = 1$ paramagnetic centers in the bond-diluted spin-gap magnet”, J.Phys:Cond.Matter **28**, 206003 (2016)
- C5 V.N.Glazkov, M.Fayzullin, Yu.Krasnikova, G.Skoblin, D.Schmidiger, A.Zheludev, “ESR study of the spin ladder with uniform Dzyaloshinskii-Moriya interaction”, Phys.Rev.B **92**, 184403 (2015)
- C6 V.N.Glazkov, G.Skoblin, D.Huvonen, T.S.Yankova, A.Zheludev, “Formation of gapless triplets in the bond-doped spin-gap antiferromagnet $(C_4H_{12}N_2)(Cu_2Cl_6)$ ”, J.Phys:Cond.Matter **26**, 486002 (2014)
- C7 V.N.Glazkov, T.S.Yankova, J.Sichelschmidt, D.Huvonen, A.Zheludev, “Electron spin resonance study of anisotropic interactions in a two-dimensional spin gap magnet PHCC”, Phys.Rev.B **85**, 054415 (2012)

- C8 V.N.Glazkov, A.I.Smirnov, A.Zheludev, B.C.Sales, “Modes of magnetic resonance of the $S = 1$ dimer chain compound NTENP”, Phys.Rev.B **82**, 184406 (2010)
- C9 S.A.Zvyagin, J.Wosnitza, A.K.Kolezhuk, V.S.Zapf, M.Jaime, A.Paduan-Filho, V.N.Glazkov, S.S.Sosin, and A.I.Smirnov, “Spin dynamics of $\text{NiCl}_2\text{-}4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ in the field-induced ordered phase”, Phys.Rev.B **77**, 092413 (2008)
- C10 A.I.Smirnov, V.N.Glazkov, T.Kashiwagi, S.Kimura, M.Hagiwara, K. Kindo, A.Ya.Shapiro, and L.N.Demianets, “Triplet spin resonance of the Haldane magnet $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ with interchain coupling”, Phys.Rev.B **77**, 100401(R) (2008)
- C11 А.И.Смирнов, В.Н.Глазков, “Мезоскопические спиновые кластеры, фазовое разделение и индуцированный порядок в спин-щелевых магнетиках”, ЖЭТФ **132**, 984 (2007)
- C12 V.N.Glazkov, A.I.Smirnov, A.Kolezhuk, H.Tanaka, A.Oosawa, “Low-energy dynamics of the spin-gap magnet TlCuCl_3 at the critical field”, J.Magn.Magn.Mat **310**, e454 (2007)
- C13 A.I.Smirnov, V.N.Glazkov, “Magnetic resonance of collective states in spin-gap magnets”, J.Magn.Magn.Mat **300**, 216 (2006)
- C14 A.K.Kolezhuk, V.N.Glazkov, H.Tanaka, and A.Oosawa, “Dynamics of an anisotropic spin dimer system in a strong magnetic field”, Phys.Rev.B **70**, 020403 (2004)
- C15 V.N.Glazkov, A.I.Smirnov, H.Tanaka, A.Oosawa, “Spin-resonance modes of the spin-gap magnet TlCuCl_3 ”, Phys.Rev.B **69**, 184410 (2004)

Также по результатам докладов на международных конференциях были опубликованы статьи в Journal of Physics: Conference Series:

- CK1 V.N. Glazkov, Yu.V. Krasnikova, D. Huvonen and A. Zheludev, “Formation of the $S = 1$ paramagnetic centers in the bond-diluted spin-gap magnet $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{Cu}_2\text{Cl}_6)$ ”, J.Phys.:Conf.Series **969**, 012104 (2018)
- CK2 Yu.V. Krasnikova, V.N. Glazkov, M.A. Fayzullin, D. Schmidiger, K.Yu. Povarov, S. Galeski and A. Zheludev, “Low temperature ESR in spin ladder $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Br}_4$ ”, J.Phys.:Conf.Series **969**, 012113 (2018)
- CK3 S.A.Zvyagin, J.Wosnitza, A.K.Kolezhuk, V.S.Zapf, M.Jaime, A.Paduan-Filho, V.N.Glazkov, S.S.Sosin, A.I.Smirnov, “Low-energy excitations in DTN below T_c : ESR studies”, J.Phys.:Conf.Series **150**, 042244 (2009)

Представленные в диссертации результаты докладывались на российских и международных научных конференциях, в том числе: VII Международный симпозиум “EASTMAG-2019” (Екатеринбург, 2019); Международный симпозиум “Spin Waves 2018” (Санкт-Петербург, 2018), “Spin

Waves 2013” (Санкт-Петербург, 2013), “Spin Waves 2009” (Санкт-Петербург, 2009); Международная конференция “Современное развитие магнитного резонанса” MDMR2018 (Казань, 2018), MDMR2007 (Казань, 2007); Международная конференция по физике низких температур LT28 (Гётеборг, 2017); Московский международный симпозиум по магнетизму MISM-2017 (Москва, 2017), MISM-2014, (Москва, 2014), MISM-2011 (Москва, 2011); Совещание по физике низких температур HT-37 (Казань, 2015), HT-36 (Санкт-Петербург, 2012), HT-35 (Черноголовка, 2009); Международная конференция MR-70 (Казань, 2014); Международная конференция “Резонансы в конденсированных средах - Альтшуллер 100” (Казань, 2011); International Conference on Magnetism ICM2006 (Киото, 2006). Результаты также представлялись в докладах на семинарах Института физических проблем им. П.Л.Капицы РАН, на ежегодных заседаниях секции “Магнетизм” Научного Совета РАН по физике конденсированных сред, Московском межинститутском семинаре по магнетизму, Общефизическом научном семинаре МФТИ.

Структура диссертации

Диссертация состоит из 6 частей, содержащих 13 глав, и списка литературы. Первая часть (глава 1) посвящена описанию общих свойств низкотемпературных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений, обсуждению модельных примеров таких систем и описанию применяемых для описания таких систем теоретических подходов. Вторая часть (главы 2-4) посвящена описанию экспериментальной методики: глава 2 содержит краткое описание основ магнитно-резонансной спектроскопии, глава 3 описывает особенности применения магнитно-резонансной спектроскопии к спин-щелевым парамагнетикам, глава 4 содержит краткое описание используемой экспериментальной установки. Части 3-5 содержат описание полученных результатов и их обсуждение, результаты полученные для различных модельных спин-щелевых парамагнетиков представлены в отдельных главах. Часть 6 содержит заключение, суммирующее полученные результаты, и благодарности. Список литературы содержит 325 наименований использованных при подготовке источников. Диссертация содержит 302 страницы и 155 рисунков.

Для последовательного изложения экспериментальных результатов, полученных на целом ряде низкотемпературных парамагнетиков, полученные результаты излагаются поочередно для каждого соединения из исследованного ряда. Каждая глава начинается с краткого анонса излагаемых в ней результатов и заканчивается выводами по представленным результатам. В части 3 собраны результаты для систем на основе ионов со спином $S = 1/2$: трёхмерной системы связанных димеров TlCuCl_3 (глава 5), квазидвумерной системы связанных димеров PHCC ($(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$) (глава 6), квазиодномерной системы типа “спиновая лестница” DIMPY ($(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{CuBr}_4$) (глава 7) и квазиодномерной спиновой системы со структурой обменных связей типа “спиновая трубка” sul- Cu_2Cl_4 ($\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$) (глава 8). В части 4 собраны результаты, полученные при исследовании систем на основе ионов со спином $S = 1$: цепочек спинов

$S = 1$ халдейновского типа $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (глава 9), димеризованных цепочек спинов $S = 1$ NTENP ($\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$) (глава 10) и цепочек спинов $S = 1$ с сильной одноионной анизотропией DTN ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) (глава 11). В части 5 приведено два примера влияния немагнитного разбавления на магнитные свойства и спиновую динамику низкотемпературного парамагнетика: формирование в квазидвумерной спиновой системе PHCC:Br ($(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Br}_{6y}\text{Cl}_{6(1-y)}$) парамагнитных кластеров со спином $S = 1$ (глава 12) и формирование взаимодействующих спиновых кластеров со спином $S = 1/2$ при немагнитном разбавлении “спиновой лестницы” DIMPY:Zn ($(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_4$), сопровождающееся подавлением типичного для чистого соединения канала спиновой релаксации (глава 13).

Глава 1

Низкотемпературные парамагнетики с щелевым спектром возбуждений

1.1 Свойства спин-щелевых систем

В настоящее время известно много магнитных диэлектриков с антиферромагнитным взаимодействием, в которых в силу различных причин основное состояние не является антиферромагнитно-упорядоченным, а в спектре возбуждений есть щель (см., например, обзоры [3, 9, 10]). Рассмотрим некоторые особенности спин-щелевых систем, проявляющиеся независимо от микроскопической причины формирования такого состояния, позволяющие идентифицировать такие системы по экспериментальным данным.

В подавляющем большинстве случаев гейзенберговское обменное взаимодействие является главным взаимодействием в спин-щелевых парамагнетиках [†]. Симметрия гейзенберговского гамильтонiana позволяет охарактеризовать основное и возбуждённые состояния квантовыми числами полного спина S и проекции спина S_z , а трансляционная симметрия решётки позволяет охарактеризовать возбуждённые состояния волновым вектором \mathbf{k} . Щелевой спектр возбуждений непосредственно наблюдается в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, пример таких экспериментальных данных показан на рисунке 1.1 (в качестве примера используется квазидвумерная система связанных димеров PHCC ($(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$) [8]). Видно, что наблюдается хорошо определённая ветвь возбуждений (см. рисунок 1.1-б) с минимальной энергией около 1 мэВ на волновом векторе $\mathbf{q} = (0.5, 0, -0.5)$, эта энергия возбуждения в минимуме и есть энергетическая щель Δ . Синглетный характер основного состояния и триплетный характер возбуждений подтверждается непосредственным измерением спектров возбуждений в магнит-

[†]Единственным исключением в данной диссертации является обсуждаемое в Главе 11 соединение DTN, в котором присутствуют цепочки спинов $S = 1$ с сильной легкоплоскостной анизотропией. В этом случае основным взаимодействием оказывается одноионная анизотропия, выделяющая немагнитное состояние $S_z = 0$, а возбуждённые подуровни формируют дублет $S_z = \pm 1$. Однако большинство обсуждаемых далее общих выводов применимы и для этого соединения при сохраняющей осевую симметрию задачи ориентации приложенного магнитного поля $\mathbf{H}||Z$.

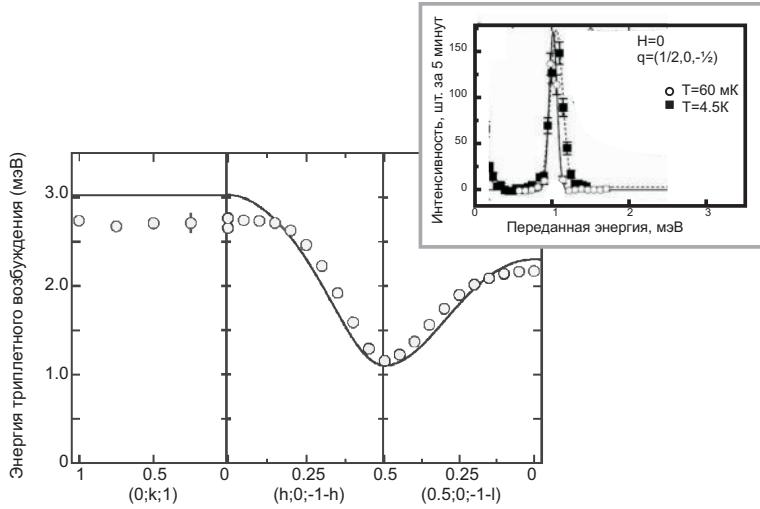


Рис. 1.1: Спектр элементарных возбуждений в квазидвумерном спин-щелевом парамагнетике РНСС ($(C_4H_{12}N_2)_2Cu_2Cl_6$), измеренный методом неупругого рассеяния нейтронов. Точки — экспериментальные данные, кривые — модельный расчёт. На вставке: Пример данных неупругого рассеяния нейтронов для передачи импульса $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2})$. На основе рисунков из работы [8].

ном поле в опытах по неупругому рассеянию нейтронов (рис. 1.2). При приложении магнитного поля тройные уровни расщепляются по проекции спина $\varepsilon(\mathbf{k}, H, S_z) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) + g\mu_B H S_z$.

Расщепление спиновых подуровней в магнитном поле приводит к небольшому намагничиванию образца при конечной температуре (рисунок 1.3-а). В низкотемпературном пределе для изотропного спектра возбуждений:

$$M = \frac{\sum_{\mathbf{k}} g\mu_B \exp(-\varepsilon_0(\mathbf{k})/T) [\exp(g\mu_B H/T) - \exp(-g\mu_B H/T)]}{1 + \sum_{\mathbf{k}} \exp(-\varepsilon_0(\mathbf{k})/T) [\exp(g\mu_B H/T) + 1 + \exp(-g\mu_B H/T)]}, \quad (1.1)$$

и в слабом поле ($g\mu_B H \ll T$):

$$M = \frac{2(g\mu_B)^2 H}{T} \int e^{-(\Delta+\alpha k^2)/T} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \Rightarrow \frac{M}{H} \propto T^{(D/2-1)} e^{-\Delta/T} \quad (1.2)$$

где D — пространственная размерность спиновой подсистемы. Действительно, при низких температурах магнитная восприимчивость спин-щелевого парамагнетика следует термоактивационному закону $e^{-\Delta/T}$, см. рис. 1.3-а, б.

При низкой температуре $T \ll \Delta$ намагниченность $M(H)$ остаётся малой до некоторого критического поля $H_{c1} \simeq \Delta/(g\mu_B)$, в котором энергия одного из тройных подуровней сравнивается с энергией синглетного основного состояния, выше этого поля (равного примерно 8 Тл для РНСС) намагниченность начинает расти (рисунок 1.3-в).

Энергетическая щель оказывается не единственным масштабом энергии для спин-щелевого парамагнетика. Вторым, большим (и во многих случаях заметно большим), масштабом энергии является наибольшая из энергий обменной связи J_{\max} (примерно соответствующая мак-

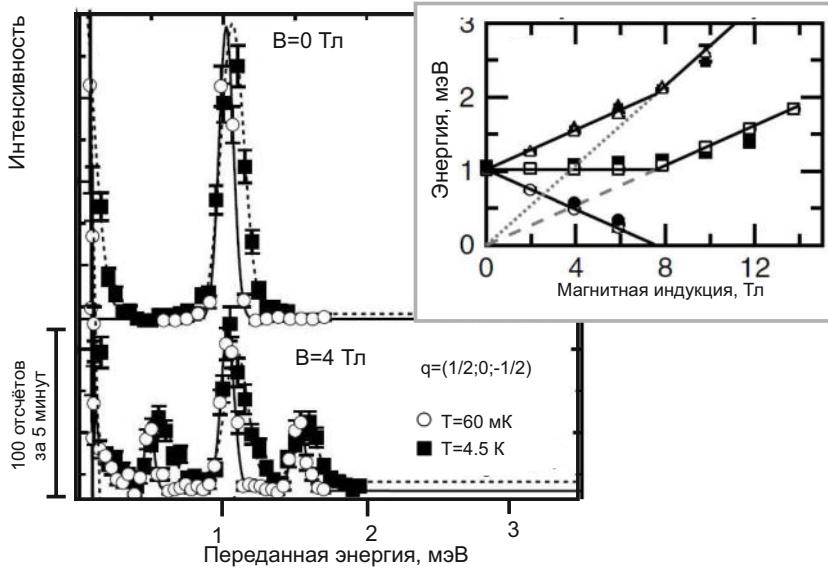


Рис. 1.2: Расщепление триплетного уровня в магнитном поле для квазидвумерного спин-щелевого парамагнетика PHCC ($(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$). Основная панель — примеры сканов по переданной энергии в минимуме спектра, вставка — зависимость энергии триплетных подуровней от магнитного поля. На основе рисунка из работы [8].

симальной энергии возбуждения или “размаху” дисперсионной кривой). Этот масштаб энергии определяет температуру Кюри-Вейса, описывающую высокотемпературную магнитную восприимчивость, и магнитное поле $H_{c2} \simeq J_{\max}/(g\mu_B)$, в котором намагниченность достигает значения насыщения (37 Тл для PHCC, рисунок 1.3-в).

Перечисленные свойства являются общими для спин-щелевых парамагнетиков: спектр возбуждений имеет минимум на некотором волновом векторе, намагниченность в малых полях экспоненциально вымерзает, процесс намагничивания при низких температурах характеризуется двумя критическими полями H_{c1} и H_{c2} . Однако при этой общности физических свойств спин-щелевых систем проявляются и их индивидуальные особенности: природа энергетической щели зависит от структуры обменных связей и от величины спина магнитного иона, в полях $H_{c1} < H < H_{c2}$ может возникать магнитный порядок [3], в некоторых системах могут наблюдаться плато намагниченности [11], а различные анизотропные взаимодействия могут влиять как на спектр возбуждений в нулевом поле, так и на параметр порядка в индуцированной полем упорядоченной фазе, в некоторых случаях наблюдается пересечение спектра одночастичных возбуждений с многочастичными континуумами и связанные с таким пересечением процессы распада квазичастиц. Сочетание этого богатства индивидуальных особенностей с объединяющей общей физической картиной делает спин-щелевые парамагнетики интересным объектом для исследования.

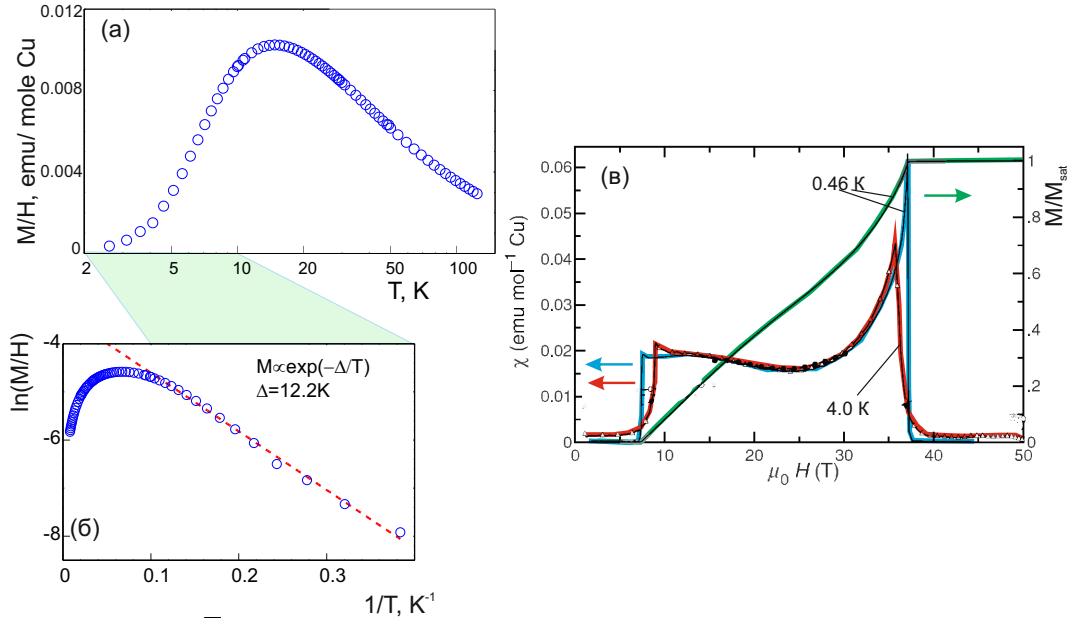


Рис. 1.3: (а,б) Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для квазидвумерного спин-щелевого парамагнетика PHCC ($(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$), данные автора. Измерения выполнены в поле 100 Э. (в) Низкотемпературные кривые дифференциальной восприимчивости (синяя кривая $T = 0.46$ К, красная кривая $T = 4.0$ К) и намагничивания (зелёная кривая $T = 0.46$ К) в поле до 50 Тл для квазидвумерного спин-щелевого парамагнетика $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$, на основе рис. из работы [8].

1.2 Примеры спин-щелевых систем

1.2.1 Системы связанных димеров

Простейшим примером спин-щелевого парамагнетика является система связанных димеров (рисунок 1.4-а). Пара спинов, связанная антиферромагнитным обменным взаимодействием, имеет синглетное ($S = 0$) основное состояние. При объединении таких димеров в одномерную, двумерную или трёхмерную пространственную структуру (рис. 1.5) при достаточной слабости междимерных взаимодействий может оказаться, что основным состоянием всей системы останется неупорядоченное в традиционном смысле синглетное состояние.

Образование димеров может быть, например, связано с близостью пары магнитных ионов в кристаллической структуре либо с особенностями перекрытия электронных орбиталей при формировании обменной связи. Примерами низкотемпературных парамагнетиков такого типа являются: димеризованные цепочки спинов $S = 1/2$ в спин-пайерлсовском соединении $CuGeO_3$ [22, 23], димеризованные цепочки спинов $S = 1$ в соединении NTENP ($Ni(C_9H_{24}N_4)NO_2(ClO_4)$) [17, 24], двумерная димерная сеть в PHCC ($(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$) [8], димерная структура Шастри-Сазерленда в соединении $SrCu_2(BO_3)_2$ [25–27], двумерные слои димеров в $BaCuSi_2O_6$ [12, 28, 29], трёхмерная димерная сеть в соединении $TlCuCl_3$ [14, 30]. Такие системы связанных димеров исследуются с 60-х годов XX века, одним из первых примеров является водный нитрат ме-

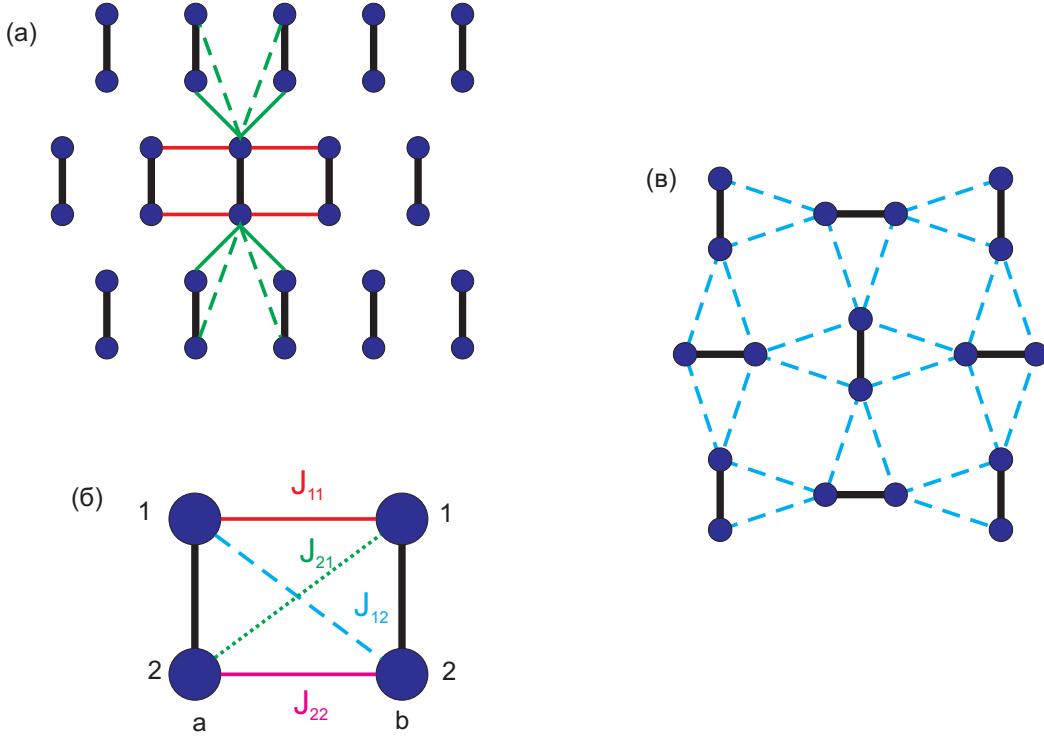


Рис. 1.4: (а) Пример системы связанных димеров. Магнитные ионы показаны синими кружками, доминирующее внутридимерное антиферромагнитное взаимодействие показано жирной чёрной линией, более слабые междимерные взаимодействия показаны тонкими и пунктирными цветными линиями только для одного димера для ясности. (б) Схема обозначения констант возможных междимерных обменных взаимодействий в задаче о двух связанных димерах. (в) Частный случай двумерной системы Шастри-Сазерленда.

ди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [31, 32] Некоторые характеристики известных систем связанных димеров показаны в таблице 1.1.

Свойства изолированного антиферромагнитного ($J > 0$) димера из спинов $S = 1/2$ с гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = J \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (1.3)$$

хорошо известны: основное состояние синглетное $\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ с энергией $E_0 = -\frac{3}{4}J$, триплетное состояние с энергией $E_1 = \frac{1}{4}J$ в нулевом поле троекратно вырождено по проекции спина $\psi_{1,1} = |\uparrow\uparrow\rangle$, $\psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$, $\psi_{1,-1} = |\downarrow\downarrow\rangle$.

При учёте междимерного взаимодействия возбуждения приобретут дисперсию (станут delокализованы). Для слабого междимерного взаимодействия спектр возбуждений может быть найден в рамках теории возмущений аналогично модели сильной связи:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \Delta + \sum_{\delta} t_{\delta} e^{i\mathbf{k}\delta} \quad (1.4)$$

Таблица 1.1: Основные свойства некоторых известных систем связанных димеров.

Соединение		Щель $\Delta, \text{К}$	Поле закрытия щели $H_{\text{cl}}, \text{кЭ}$	Поле насыщения $H_{\text{c}2}, \text{кЭ}$	Ссылки
CuGeO ₃	1D, SP ^a	22	129($H a$), 124($H b$)	1600–1800 ^b	[23, 34]
TTF-CuBDT ^c	1D, SP	≈ 18			[33, 35]
TTF–AuBDT ^d	1D, SP	≈ 3			[33, 35]
MEM (TCNQ) ₂	1D, SP	28			[33, 36]
α' -NaV ₂ O ₅	1D	110 ^f			[37, 38]
NTENP ^g	1D	15.6	80($H a$), 110($H \perp a$)	1200 ^h	[17, 39]
NaVVPO ₄	1D	1.6	79($H a$), 72($H b$), 74($H c$)	560	[40]
PHCC ⁱ	2D	11.8	220($H c$), 300($H a$)		[8]
SrCu ₂ (BO ₃) ₂	2D	35	235($H c$)	400 ($H a$), 372 ($H b$), 395($H c$)	[25, 41, 42]
BaCuSi ₂ O ₆	2D	51	20...25	490 ($H c$)	[28, 29]
Cs ₃ Cr ₂ Br ₉	2D	3.3		250	[43–45]
Cs ₃ Cr ₂ Cl ₉	2D			400	[43]
TlCuCl ₃	3D	7.5	120	870 ^j	[14, 46, 47]
KCuCl ₃	3D	31	56 ($H b$), 51 ($H \perp (10\bar{2})$)	480	[47, 48]
Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	3D	5.2	200		[31, 32]
			35		

^aSP обозначает соединения, демонстрирующие спин-пайерлсовский переход [33], при котором спонтанно возникает димеризация цепочек. Приведённые значения щели относятся к $T \ll T_{sp}$

^bэкстраполированное значение

^cTTF-CuS₄C₄(CF₃)₄, молекулярный парамагнетик со спином $S = 1/2$ на молекулярном ионе TTF⁺

^dTTF-AuS₄C₄(CF₃)₄, молекулярный парамагнетик со спином $S = 1/2$ на молекулярном ионе TTF⁺

^eN-метил-N-этилморфолин-дигидразинонимагнитид

^fщель в спектре открывается ниже $T_c = 34\text{K}$ в результате зарядового упорядочения

^gNi(C₉H₂₄N₄)NO₂(ClO₄), димеризованная цепочка спинов $S = 1$

^hтеоретическая оценка

ⁱ(C₄H₁₂N₂)Cu₂Cl₆

^jэкстраполированное значение

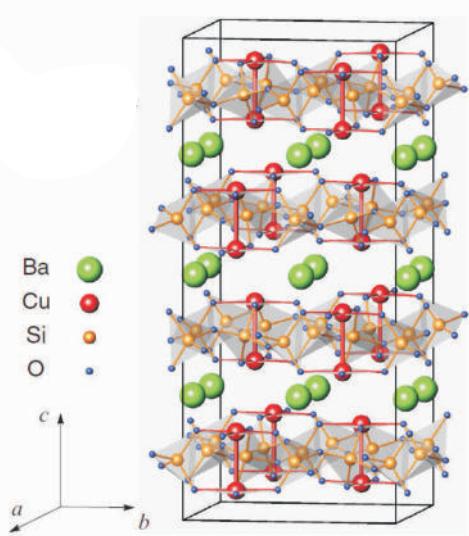
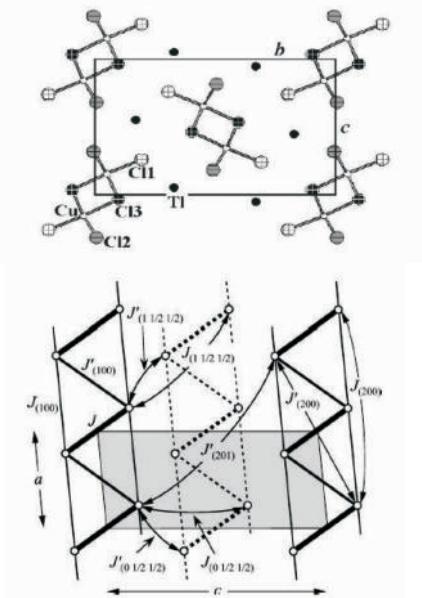
(a) $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ (b) TCuCl_3 

Рис. 1.5: Примеры образования систем связанных димеров в реальных магнитных кристаллах. (а) Двумерные димерные слои в $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ [12]. (б) Димеры Cu_2Cl_6 в структуре TCuCl_3 [13] и схема междимерных обменных связей, предполагаемых на основе неупругого рассеяния нейтронов [14].

где $\Delta = J$ — величина расщепления между триплетным и синглетным уровнем димера. Здесь суммирование по индексу δ идёт по всем димерам, с которыми имеются обменные связи, параметр $t_\delta = \frac{1}{4} (J_{11} + J_{22} - J_{12} - J_{21})$ для каждой пары связанных димеров вычисляется по константам междимерных связей $\hat{V} = J_{11}\hat{\mathbf{S}}_{1a}\hat{\mathbf{S}}_{1b} + J_{22}\hat{\mathbf{S}}_{2a}\hat{\mathbf{S}}_{2b} + J_{12}\hat{\mathbf{S}}_{1a}\hat{\mathbf{S}}_{2b} + J_{21}\hat{\mathbf{S}}_{2a}\hat{\mathbf{S}}_{1b}$ (рисунок 1.4-б). В частном случае системы Шастри-Сазерленда [49] (рисунок 1.4-в) междимерные обменные связи оказываются устроены так, что $t_\delta = 0$ (это соответствует в обозначениях рис. 1.4-б $J_{11} = J_{12}$ и $J_{22} = J_{21} = 0$) и возбуждения остаются локализованными в первом порядке теории возмущений.

Найденный спектр низкоэнергетических одночастичных возбуждений $\varepsilon(\mathbf{k})$ в приближении слабо связанных димеров является хорошо определённой ветвью спектра возбуждений. Наличие одночастичных возбуждений приводит также к формированию двухчастичного континуума $\varepsilon_2(\mathbf{k}) = \varepsilon((\mathbf{k} + \mathbf{K})/2) + \varepsilon((\mathbf{k} - \mathbf{K})/2)$, который для слабо связанных димеров расположен значительно выше по энергии. Однако по мере увеличения междимерного взаимодействия этот континуум и другие ветви спектра могут опускаться вниз и вопрос о детальном устройстве спектра возбуждений (о наличии хорошо определённых ветвей спектра, формировании многочастичных континуумов или связанных состояний и даже о сохранении синглетного основного состояния), становится сложным и не имеет однозначного ответа.

Численный расчёт и различные аналитические методы показывают, что для димеризованной

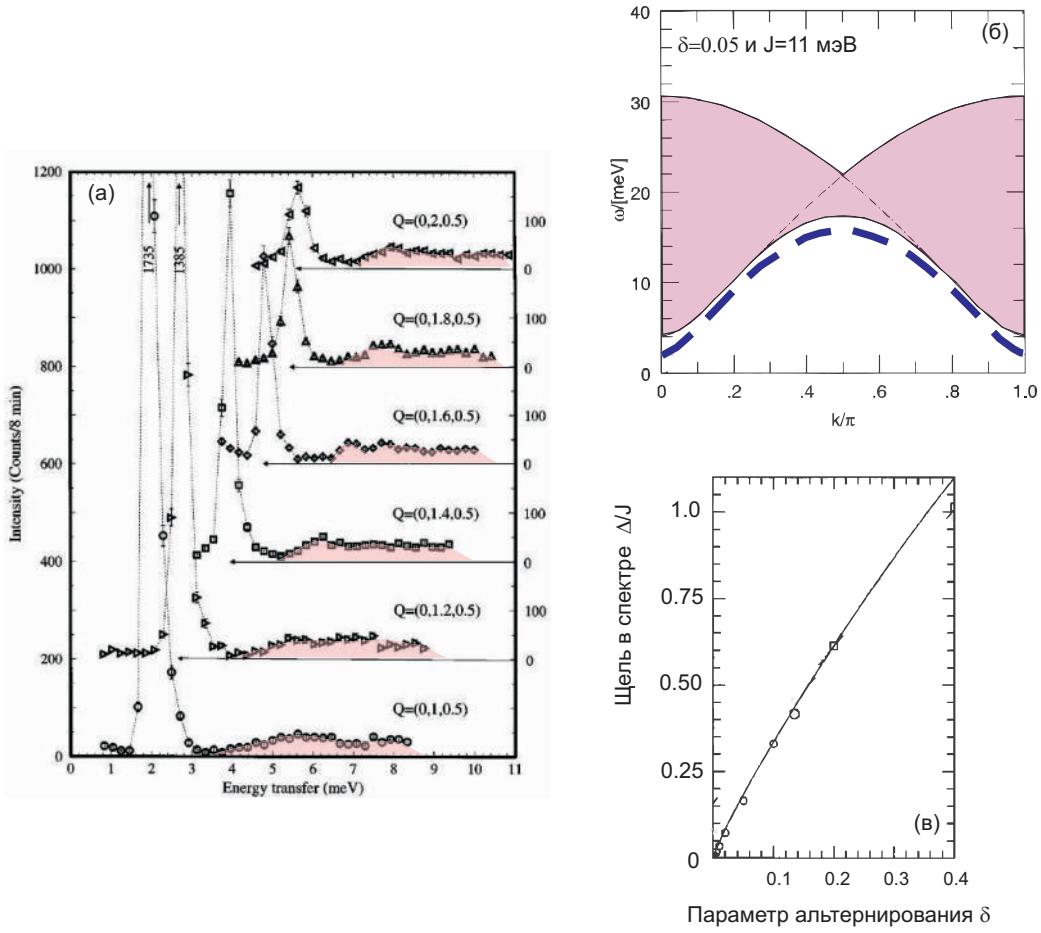


Рис. 1.6: (а) Экспериментально измеренные профили интенсивности неупругого нейтронного рассеяния в спин-пайерлсовском соединении CuGeO_3 для некоторых значений переданного импульса. Узкий пик с аппаратной шириной соответствует возбуждению триплетного возбуждения, широкая область правее (выделена заливкой) — двухчастичный континуум возбуждений. (б) Полученный численно спектр возбуждений для димеризованной цепочки спинов $S = 1/2$ ($\delta = 0.05$, $J = 11$ мэВ). Пунктирная кривая — спектр триплетных возбуждений, область с заливкой — двухчастичный континуум. (в) Зависимость щели в спектре димеризованной цепочки спинов $S = 1/2$ от величины параметра альтернирования. На основе рисунков из работ [15, 16].

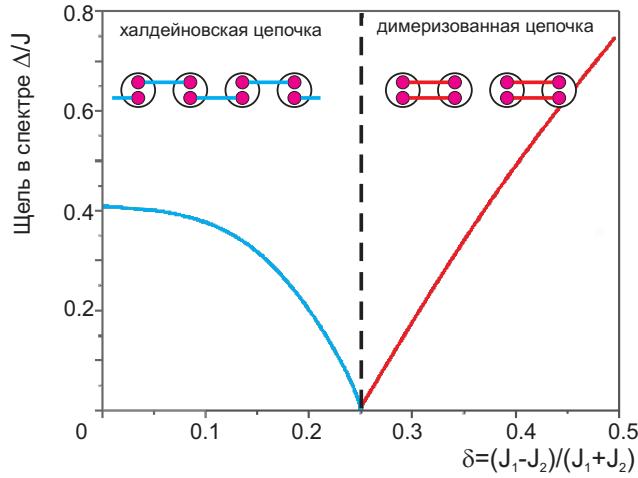


Рис. 1.7: Зависимость щели в спектре возбуждений от соотношения обменных интегралов $J_1 > J_2$ в димеризованной цепочке спинов $S = 1$. На основе рис. из работы [17], по результатам расчётов работы [18].

цепочки спинов $S = 1/2$ щель в спектре сохраняется для любой величины междимерного взаимодействия, непрерывно обращаясь в ноль в пределе однородной цепочки [15]. При этом в спектре возбуждений присутствует двухчастичный континуум, отделённый от триплетной ветви щелью (рисунок 1.6). Такой спектр возбуждений с отделённым двухчастичным континуумом наблюдался экспериментально в спин-пайерлсовском соединении CuGeO₃ [16]. В пределе однородной цепочки щель между одночастичными возбуждениями и многочастичными континуумами пропадает и в результате образуется известный спектр возбуждений однородной цепочки спинов $S = 1/2$ с двухспинонным континуумом (см., например, [50]).

Для димеризованной цепочки спинов $S = 1$ щель в спектре возбуждений присутствует как в пределе изолированных димеров, так и в пределе однородной цепочки, однако физическая природа этой щели для однородной цепочки связана с механизмом Халдейна [51]. Поэтому для цепочки спинов $S = 1$ основные состояния однородной и полностью димеризованной цепочки различаются, а щель зануляется при значении константы междимерного обменного взаимодействия $J_c \approx 0.6J$ (рисунок 1.7) [17, 18].

Для модельной системы Шастри-Сазерленда со спинами $S = 1/2$, показанной на рисунке 1.4, щель в спектре возбуждений исчезает при значении константы междимерного взаимодействия $J_c \approx 0.7J$ [52]. При превышении междимерным взаимодействием критического значения происходит (при $T = 0$) формирование антиферромагнитно-упорядоченного состояния неелевского типа [52, 53].

Для двумерных и трёхмерных систем связанных димеров переход при $T = 0$ в упорядоченное состояние при увеличении силы междимерных связей является скорее правилом, поэтому многие реальные соединения такого типа, в которых внутридимерные и междимерные обменные связи сравнимы по силе, могут рассматриваться как близкие к упорядочению, а щель

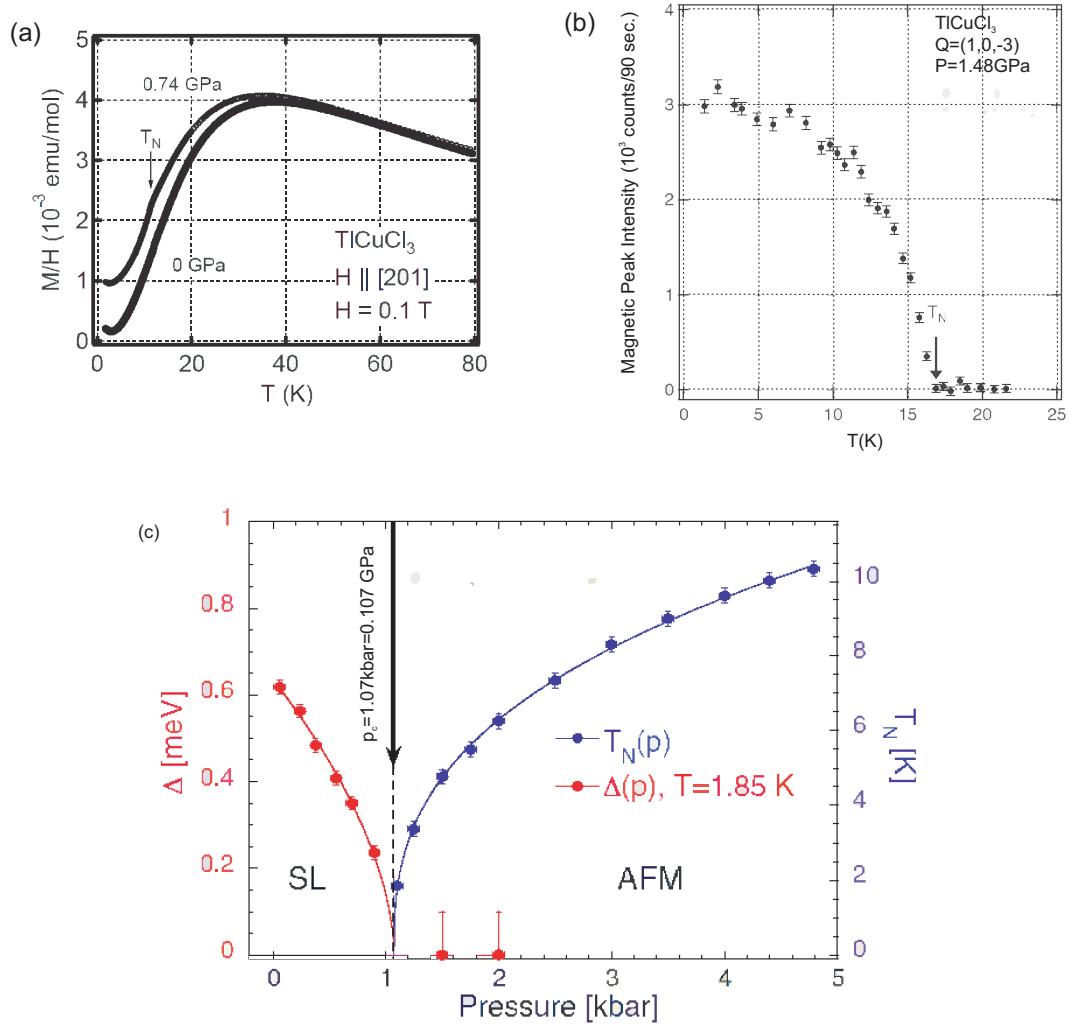


Рис. 1.8: Возникновение антиферромагнитного порядка в трёхмерной системе связанных димеров TlCuCl_3 при приложении гидростатического давления. (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости при нулевом давлении и при давлении 0.74 ГПа [19]. (б) Возникновение антиферромагнитного брэгговского пика при рассеянии нейтронов на образце TlCuCl_3 под давлением 1.48 ГПа [20]. (с) Зависимость щели в спектре и температуры Нееля от гидростатического давления [21].

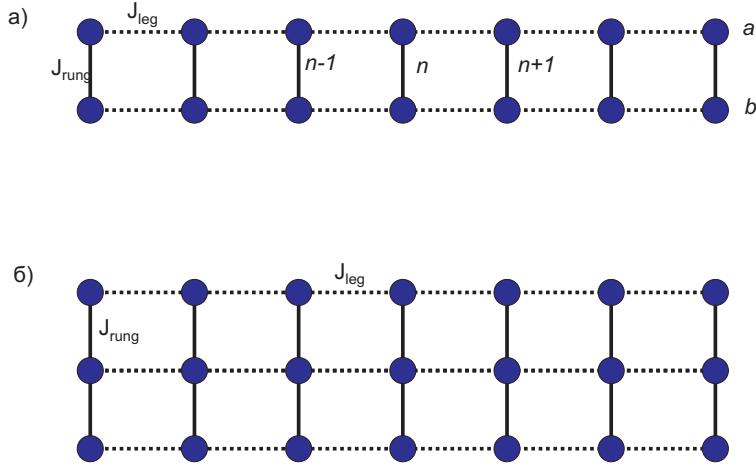


Рис. 1.9: (а) Схема структуры обменных связей типа “спиновая лестница”. Показана схема обозначения направляющих (*a* и *b*) и нумерации перекладин (*n*, *n* + 1) (б) Пример “спиновой лестницы” с тремя направляющими.

в спектре может рассматриваться как малый параметр. Изменение баланса междимерных и внутридимерных взаимодействий, например в результате гидростатического сжатия образца, может приводить в таких системах к подавлению спин-жидкостного состояния и формированию антиферромагнитного дальнего порядка. Такой эффект индуцированного антиферромагнитного упорядочения наблюдался, например, в подробно изученном соединении $TlCuCl_3$ (рисунок 1.8) [19–21, 54].

1.2.2 Структуры типа “спиновая лестница” и родственные системы

Спиновая структура типа “спиновая лестница” — это модельная система, являющаяся первым шагом от одномерной спиновой цепочки к двумерной системе [80, 81]. “Спиновая лестница” представляет собой две однородные спиновые цепочки, связанные межцепочечными взаимодействиями. Из-за схожести структуры этих обменных связей с изображением обычной садовой лестницы и возникло название такой системы. Формирующие спиновую лестницу цепочки называют направляющими (“legs” в англоязычной литературе), а межцепочечные обменные связи — перекладинами (“rungs”) “спиновой лестницы” (рис. 1.9). К “спиновым лестницам” также относят системы из небольшого числа спиновых цепочек, связанных межцепочечными взаимодействиями (“N-legs spin ladder”).

Наличие щели в спектре возбуждений лестничной структуры и её величина зависят от спина магнитного иона и количества направляющих: для целого спина спектр возбуждений всегда щелевой, для полуцелого спина спектр возбуждений оказывается щелевым для чётного числа направляющих и бесщелевым для нечётного числа направляющих [82–84]. Мы ограничимся обсуждением спиновой лестницы с двумя направляющими со спинами $S = 1/2$ в узлах.

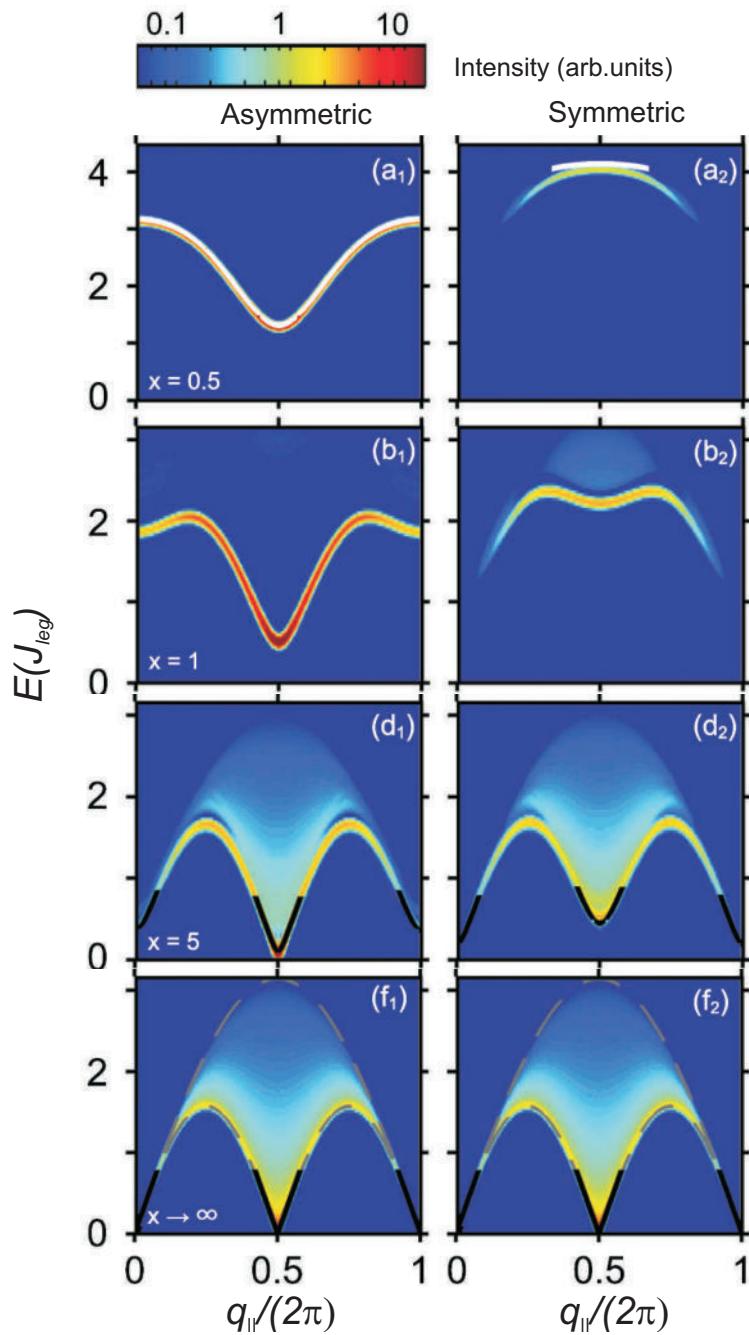


Рис. 1.10: Динамический структурный фактор рассеяния нейтронов $S(q, \omega)$, вычисленный методом DMRG, для гейзенберговской “спиновой лестницы” с разными значениями параметра $x = J_{\text{leg}}/J_{\text{rung}}$. Величина $S(q, \omega)$ пропорциональна плотности квазичастичных состояний в соответствующей точке плоскости (q, ω) . Левый столбец: возбуждения, нечётные по перестановке направляющих. Правый столбец: возбуждения, чётные по перестановке направляющих. Серый пунктир на нижнем рисунке — границы двухспинонного континуума для цепочки спинов $S = 1/2$. Из работы [55].

Таблица 1.2: Свойства соединений типа “спиновая лестница”: энергетическая щель, основные обменные интегралы J_{leg} , J_{rung} и их отношение, экспериментально измеренные значения критических полей (H_{c1} — поле закрытия щели, H_{c2} — поле насыщения).

Соединение	Щель Δ , К	J_{leg} , К	J_{rung} , К	$J_{\text{leg}}/J_{\text{rung}}$	H_{c1} , кЭ	H_{c2} , кЭ	Ссылки
Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁	377	1500	835	1.80	—	—	[61]
La ₄ Sr ₁₀ Cu ₂₄ O ₄₁	306	2150	1440	1.49	—	—	[62]
SrCu ₂ O ₃	420	1900	850	2.24	—	—	[58, 63]
BiCu ₂ PO ₆	38	138	73	1.89	230($\mathbf{H} a$), 210 ($\mathbf{H} b$) 200 ($\mathbf{H} c$)	—	[64–67]
IPA-CuCl ₃ ^a	13.6	-27 (ΦM)	14	-1.93	96	—	[59, 68, 69]
BPCB ^b	9	3.8	13.3	0.29	66	146	[60]
DIMPY ^c	3.7	16.5	9.5	1.73	28	290	[70, 71]
DLCB ^d	0 ^e	7.0	7.4	0.95	—	72	[72]
Cu(Qnx)Br ₂ ^f	23	23	38	0.61	120	—	[73, 74]
Cu(DEP)Br ₂ ^g	13.3	8.5	17	0.5	69	250	[75, 76]
Cu(DMP)Br ₂ ^h	—	12.8	28.4	0.45	130	420	[76, 77]
C ₂₄ H ₃₃ N ₂ O ₆ S ₁₀ Ni ⁱ (5IAP) ₂ CuBr ₄ · H ₂ O	92	13.5	92	0.15	83	108	[78, 79]

^a(CH₃)₂CHNNH₃CuCl₃

^b(C₅H₁₂N)₂Cu₂Br₄

^c(C₇H₁₀N₂)₂CuBr₄

^dC₉H₁₈N₂CuBr₄

^eB DLCB имеет сильное межстничное взаимодействие $j' = 2.2$ К, приводящее к антиферромагнитному упорядочению при $T_N = 1.99$ К в нулевом магнитном поле.

^fCu(C₈H₆N₂)Br₂

^gCu(C₈H₁₂N₂)Br₂

^hCu(C₆H₈N₂)Br₂
ⁱВ этом соединении магнитные свойства связаны со спином 1/2 на молекулярном ионе [Ni(dmit)₂][–]

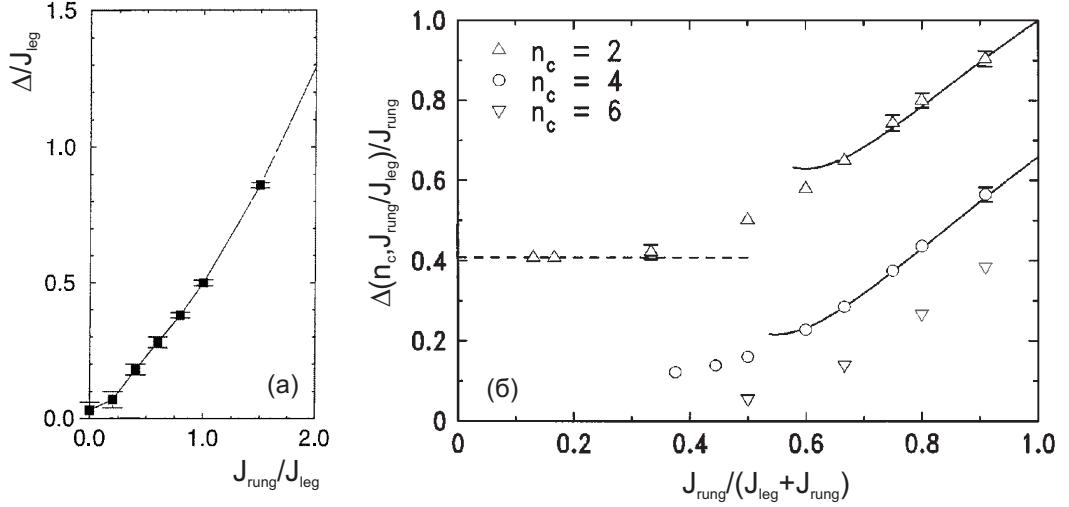


Рис. 1.11: Зависимость щели в спектре триплетных возбуждений “спиновой лестницы” от соотношения обменных интегралов J_{leg} и J_{rung} . (а) Щель в единицах обменного интеграла вдоль направляющих J_{leg} , кривая проведена для наглядности [56]. (б) Нормированная на межцепочечный обменный интеграл J_{rung} щель для “спиновых лестниц” с $n_c = 2, 4, 6$ направляющими. Пунктирная линия соответствует пределу $J_{\text{rung}} \ll J_{\text{leg}}$, сплошные линии — результат разложения по теории возмущений в пределе $J_{\text{rung}} \gg J_{\text{leg}}$ [57].

Гамильтониан гейзенберговской спиновой лестницы

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_n \left(J_{\text{rung}} \hat{\mathbf{S}}_{n,a} \hat{\mathbf{S}}_{n,b} + J_{\text{leg}} \hat{\mathbf{S}}_{n,a} \hat{\mathbf{S}}_{n+1,a} + J_{\text{leg}} \hat{\mathbf{S}}_{n,b} \hat{\mathbf{S}}_{n+1,b} \right) \quad (1.5)$$

характеризуется всего двумя значениями обменных констант: величиной обменного интеграла вдоль направляющих J_{leg} и вдоль перекладин спиновой лестницы (J_{rung}), мы будем по умолчанию считать $J_{\text{rung}}, J_{\text{leg}} > 0$. Этот гамильтониан имеет дополнительную симметрию: симметрию к перестановке направляющих лестницы [85]. Поэтому в такой спиновой лестнице возникает дополнительное квантовое число, описывающее чётность или нечётность волновой функции системы по отношению к такой перестановке. Эта симметрия может быть нарушена при появлении дополнительных взаимодействий между соседями, следующими за ближайшими, но её наличие обеспечивает отсутствие смешивания между возбуждениями с разной чётностью.

Согласно многочисленным аналитическим и численным расчётам [55–57, 86–89] спектр спиновой лестницы щелевой для любого соотношения антиферромагнитных обменных интегралов вдоль направляющей и вдоль перекладины (рис. 1.11). Основное состояние для $J_{\text{rung}} > 0$ симметрийно эквивалентно синглетному основному состоянию димерной модели при $J_{\text{rung}} \gg J_{\text{leg}}$. При $J_{\text{rung}} < 0$ формируется основное состояние халдейновского типа, также отделённое щелью в спектре от ближайших возбуждений. При наличии изинговской анизотропии спин-спиновых взаимодействий для спиновой лестницы возможно формирование упорядоченного состояния при $T = 0$ [86, 87]. Примеры вычисленных методом DMRG спектров возбуждений гейзенберговской

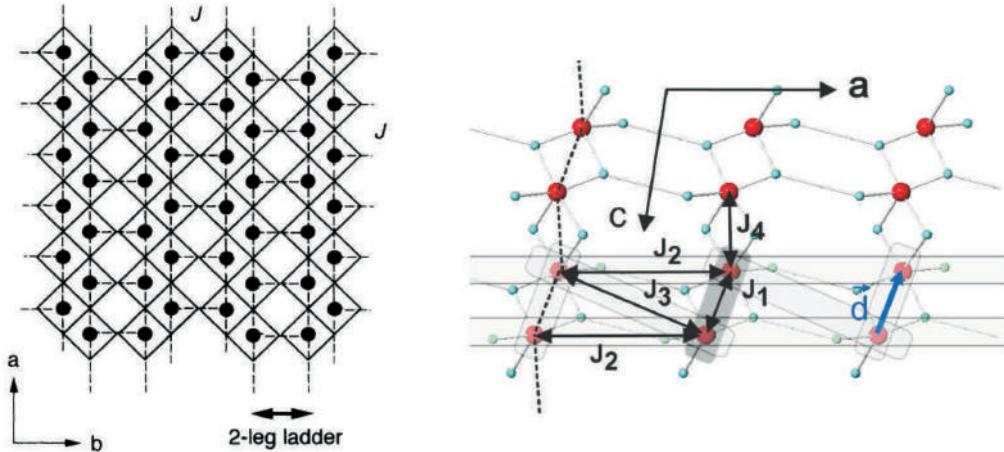


Рис. 1.12: Примеры возникновения лестничных спиновых структур в различных соединениях. Левая панель: фрагмент структуры двумерного слоя SrCu_2O_3 , кружками отмечены позиции ионов меди, ионы кислорода находятся в вершинах квадратов, немагнитные ионы стронция разделяют слои, обменные связи показаны пунктиром [58]. Правая панель: фрагмент структуры двумерного слоя в $\text{IPA}-\text{CuCl}_3$, позиции ионов меди показаны большими кружками, позиции ионов хлора - маленькими кружками, слои разделены большими органическими молекулярными ионами $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuCl}_3^+$, основные обменные связи отмечены $J_1 \dots J_4$ [59].

спиновой лестницы для различных соотношений $J_{\text{rung}}/J_{\text{leg}}$ [55] показаны на рисунке 1.10.

В пределе $J_{\text{rung}} \ll J_{\text{leg}}$ спиновая лестница может быть рассмотрена как пара слабо связанных цепочек спинов $S = 1/2$. Элементарным возбуждением такой спиновой цепочки является спинон со спином $S = 1/2$ и спектром $\varepsilon(k) = \frac{\pi}{2} J_{\text{leg}} |\sin ka|$ [90] (см. также [50]), таким образом до учёта межцепочечных связей возбуждённые состояния двух цепочек четырёхкратно вырождены. В реальном эксперименте спиноны всегда рождаются парами, поэтому наблюдаемый спектр возбуждений спиновой цепочки представляет собой бесщелевой двухспинонный континуум. К этому виду приходят оба сектора возбуждений системы связанных цепочек (чётные и нечётные по перестановке направляющих) при $x = J_{\text{leg}}/J_{\text{rung}} \rightarrow \infty$ (нижний ряд на рис. 1.10).

Открытие щели в спектре возбуждений при слабой связи цепочек связано с тем, что межцепочечное взаимодействие связывает два спинона в соседних цепочках и формируется триплетное возбуждение с $S = 1$ или синглетное возбуждение с $S = 0$ с щелевым спектром. Расчёты методом Монте-Карло [57] показывают, что при $J_{\text{rung}} \ll J_{\text{leg}}$ щель для триплетного возбуждения $\Delta \simeq 0.41 J_{\text{rung}}$. Согласно результатам работы [88] в этом пределе щель для синглетных связанных состояний в 3 раза больше, чем для триплетных. Двухчастичный континуум из триплетных возбуждений имеет щель, вдвое большую одночастичной щели для триплетного возбуждения. Однотриплетное возбуждение изменяет чётность волновой функции (является нечётным), а двухтриплетные возбуждения и синглетное возбуждение спиновой лестницы сохраняют чётность волновой функции (являются чётными). При этом, вообще говоря, из-за большой дисперсии эти состояния могут пересекаться на плоскости (k, ε) (средние панели на рис. 1.10). Однако

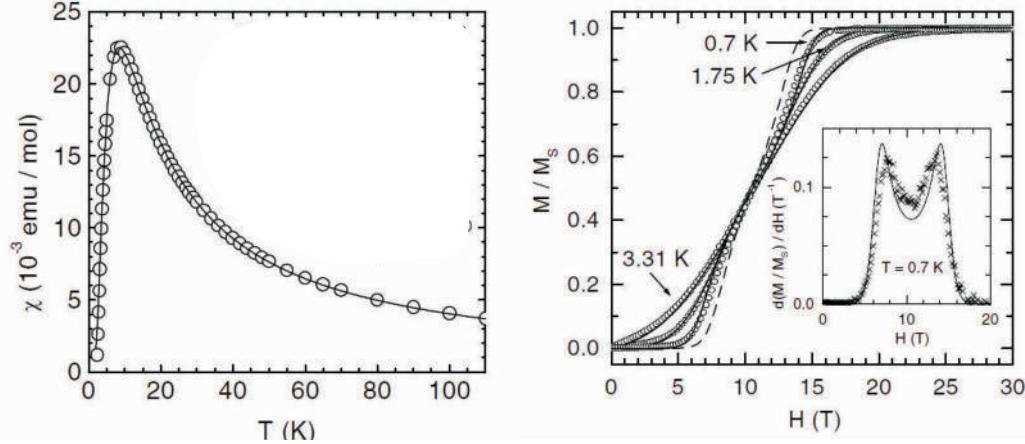


Рис. 1.13: Поведение магнитной восприимчивости и низкотемпературной намагниченности для соединения типа “спиновая лестница” BPCB ($(C_5H_{12}N)_2Cu_2Br_4$). Из работы [60]

разная чётность запрещает распад однотриплетного возбуждения в обменном приближении, и триплетные возбуждения спиновой лестницы остаются долгоживущими во всей зоне Бриллюэна.

В обратном пределе $J_{\text{rung}} \gg J_{\text{leg}}$ спиновая лестница превращается в систему слабо связанных димеров, разобранную выше. Щель $\Delta \simeq J_{\text{rung}}$ в спектре возбуждений в этом пределе “наследуется” от изолированного димера, амплитуда дисперсии спектра возбуждений оказывается $\sim J_{\text{leg}}$. Триплетное возбуждение, как и в случае $J_{\text{rung}} \ll J_{\text{leg}}$, оказывается нечётным. Двухтриплетные возбуждения окажутся чётными, минимальной энергией будет обладать связанное состояние двух триплетов с $S = 0$. В пределе $J_{\text{rung}} \gg J_{\text{leg}}$ энергия двухчастичных возбуждений примерно вдвое выше энергии одночастичных возбуждений. Это соответствует вычислениям, представленным на рис. 1.10: для $x = J_{\text{leg}}/J_{\text{rung}} = 0.5$) два сектора возбуждений практически не пересекаются.

Известно много соединений, в кристаллах которых формируется структура обменных связей типа “спиновая лестница”. Возникновение такой конфигурации связано либо с особенностями ориентации электронных орбиталей, исключающими существенное перекрытие волновых функций между близко расположенным магнитными ионами, либо большое удаление структурных фрагментов лестничного типа друг от друга за счёт разделения большими органическими молекулами (рис. 1.12). Некоторые из известных соединений этого типа перечислены в таблице 1.2. Одной из первых обнаруженных спиновых лестниц было неорганическое соединение $SrCu_2O_3$ [58]. Позднее большое количество соединений типа “спиновая лестница” было найдено среди метал-органических соединений меди. В этих соединениях ионы меди Cu^{2+} формируют обменно-связанные подсистемы лестничного типа, которые оказываются хорошо разделены друг от друга большими органическими молекулами. Среди известных примеров спиновых лестниц встречаются и соединения с ферромагнитным взаимодействием на перекладине ($IPA-CuCl_3$), и

соединения с доминирующим обменным взаимодействием на направляющих лестничной структуры (DIMPY), и соединения с доминирующим обменным взаимодействием на перекладинах спиновой лестницы (BPCB). Типичными магнитными свойствами спиновой лестницы, как и для других систем с щелевым спектром возбуждений, является вымерзание низкотемпературной магнитной восприимчивости и возникновение намагниченности выше некоторого критического поля. Пример таких зависимостей для соединения BPCB показан на рис.1.13.

Системы типа “спиновая лестница” также привлекают интерес в связи со схожестью со структурой некоторых высокотемпературных сверхпроводников [81]. Кроме того, фундаментальный интерес к таким системам связан с тем, что в интервале между первым и вторым критическими полями они описываются универсальной для одномерных систем моделью Томонаги-Латтинжера с эффективным латтинжеровским параметром взаимодействия, зависящим от обменных интегралов исходной спиновой модели: случай $J_{\text{rung}} \gg J_{\text{leg}}$ соответствует отталкиванию элементарных возбуждений модели Томонаги-Латтинжера, а $J_{\text{leg}} \gg J_{\text{rung}}$ — их притяжению [91–95]

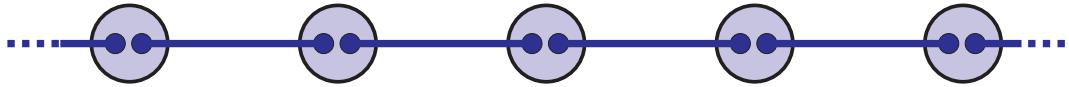


Рис. 1.14: Схематическое изображение основного состояния цепочки спинов $S = 1$ в рамках модели “валентных связей” Аффлека.

1.2.3 Цепочки спинов $S = 1$

В 1983 году Халдейн* высказал гипотезу [51], что свойства одномерных спиновых цепочек принципиально зависят от величины спина: для однородной спиновой цепочки полуцелых спинов спектр возбуждений бесщелевой, в то время как для однородной цепочки целых спинов в спектре возбуждений появляется щель [121, 122]. Цепочки целых спинов (в частности $S = 1$) в литературе часто называют *халдейновскими магнетиками* (Haldane magnets), а соединения в которых они формируются *халдейновскими соединениями* (Haldane compounds). Такие системы являются ещё одним примером низкотемпературного парамагнетика с щелевым спектром возбуждений.

Наглядная интерпретация возникновения щели в спектре возбуждений была предложена в рамках модели “валентных связей” Аффлеком и др. [123, 124]: в этой модели каждый спин $S = 1$ представляется в виде двух спинов $S = 1/2$, каждый из которых формирует синглетное состояние (валентную связь) с одним из таких же спинов на соседнем узле (Рисунок 1.14). Возникающее состояние оказывается стабильным к учёту влияния “внутриатомного” взаимодействия, связывающего эти спины $S = 1/2$ в реальный спин $S = 1$. В том числе, сохраняется щель обменной природы, присущая антиферромагнитному димеру. В отличие от димеризованных цепочек, рассмотренных ранее, формирование такого состояния не сопровождается нарушением трансляционной симметрии. Точность такого представления проанализирована численно в работе [84].

Щелевой характер спектра возбуждений в цепочке спинов $S = 1$ был подтверждён многочисленными численными моделями, начиная от точной диагонализации гамильтониана на конечной решётке [125] и метода Монте-Карло [126–128] до более точных результатов, полученных методом DMRG [118]. В работе [118] получены значения щели в спектре $\Delta/J = 0.41050(2)$ и магнитной корреляционной длины $\xi/a = 6.03(1)$ (здесь a — межатомное расстояние в цепочке). Синглетное основное состояние такой спиновой цепочки не демонстрирует традиционного магнитного порядка, обычный антиферромагнитный спиновый коррелятор экспоненциально уменьшается с расстоянием $\langle \hat{S}_0^z \hat{S}_n^z \rangle \propto (-1)^n \frac{1}{\sqrt{n}} e^{-n/\xi}$.

*Дuncan Халдейн (F.Duncan M. Haldane) является Нобелевским лауреатом 2016 года

Таблица 1.3: Свойства некоторых соединений с цепочками спинов $S = 1$: энергетическая щель, внутрицепочечный обменный интеграл J , параметр одноионной анизотропии, экспериментально измеренные значения критических полей (H_{c1} — поле закрытия щели, H_{c2} — поле насыщения).

Соединение	Щель, К Δ , К	J , К	Δ/J	Одноионная анизотропия $ D /J$	H_{c1} , кЭ	H_{c2} , кЭ	Ссылки
CsNiCl ₃ ^a	9.0	26.4	0.34	0.16	125 (H a), 78 (H b) 112 (H c)	735	[96,97]
NENP ^b	13.8	47	0.29	0.2	89 (H a), 70 (H b) 112 (H c)	1220	[98–101]
NNO ^c	8.6	39	0.22	0.05	190 (H c), 140 (H \perp c)		[100,102]
PbNi ₂ V ₂ O ₈	28 ^d или 13 ^e	104	0.28 или 0.13	0.056			[103,104]
SrNi ₂ V ₂ O ₈	32.4 ^f	100	0.32	0.019			[103]
Y ₂ BaNiO ₅	87	285	0.31	0.90			[105]
(Ni(HF ₂) ₃ -ClPy) ₄)BF ₄	—	4.81	0.15	0.25			[106]
NDMAP ^g	4.9	33.1	0.15	58 (H a), 54 (H b) 35 (H c)	137		[107,108]
AgV ₂ S ₆	310	673	0.46	0.0002			[109]
NENC ^h		0.2	7.5 ⁱ				[110,111]
DTN ^j	3.5	1.74	2	4.7	21.8 (H c)	45	[112]
TMNIN ^k	4.5	12	0.36		25	126 (H c)	[113,114]
NINAZ ^l	42	100	0.42		300		[114–116]
NENB ^m	17.4	45	0.39	0.17	90		[117]

^aупорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 4.9$ К

^bNi(C₂H₈N₂)₂NO₂ClO₄

^cNi(C₃H₁₀N₂)₂NO₂ClO₄

^dпо кривой $\chi(T)$ в интервале от 0 до 40 К

^eпо низкотемпературным кривым $M(H)$ и неупругому рассеянию нейтронов при $T_N = 7$ К

^fупорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 7$ К

^gNi(C₅H₁₄N₂)₂N₃(PF₆)

^hNi(C₂H₈N₂)₂Ni(CN)₄

ⁱв оригинальной работе [110] используется запись обменного интеграла с множителем 2, поэтому приведено значение $D/J = 15$

^jNiCl₂·4SC(NH₂)₂

^k(CH₃)₄NNi(NO₂)₃

^lNi(C₃H₁₀N₂)₂N₃(ClO₄)

^m[Ni(C₂H₈N₂)₂NO₂](BF₄)

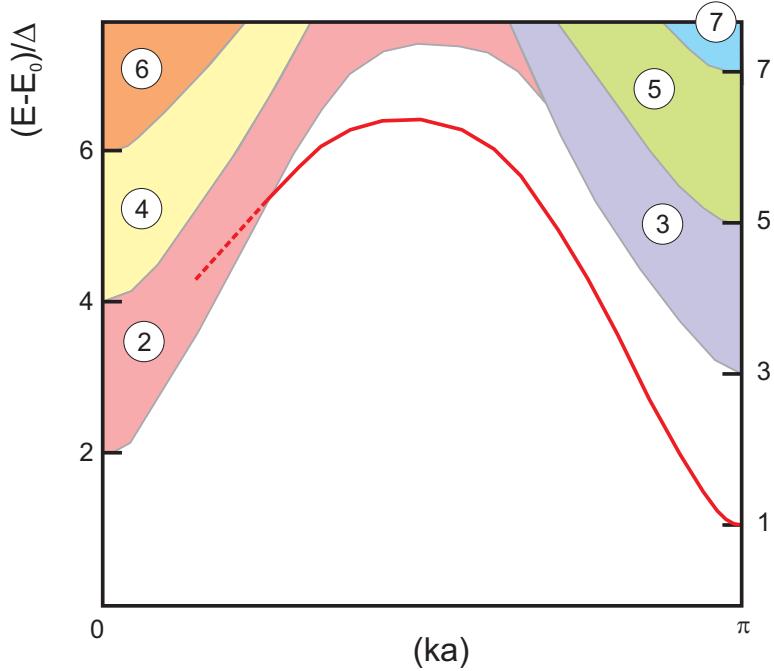


Рис. 1.15: Схема спектра возбуждений в халдейновской спиновой цепочке. Красная кривая — спектр одночастичных возбуждений, области с цветной заливкой — многочастичные континуумы, число в кружке показывает число возбуждений, формирующее данный континуум. Фрагмент пунктирной кривой схематически показывает положение одночастичного спектра в области существования двухчастичного континуума. На основе рисунка из работы [118].

Спектр возбуждений халдейновской спиновой цепочки оказывается необычным (рис.1.15). Минимум энергии возбуждения наблюдается на волновом векторе π/a . Энергия одночастичного возбуждения при $(ka) = 0$ оказывается больше удвоенной энергии триплетного возбуждения при $(ka) = \pi$, в результате чего низлежащими возбуждениями при малых волновых векторах оказываются возбуждения двухчастичного континуума (двухчастичное возбуждение с $q = 0$ с минимальной энергией образуется из возбуждений с волновыми векторами $+\pi/a$ и $-\pi/a$ и его энергия равна 2Δ). При попадании внутрь двухчастичного континуума (при $(ka) \lesssim 0.3\pi$) ветвь одночастичных возбуждений оказывается нестабильна к распаду на две частицы. Аналогичным образом возникают и многочастичные континуумы с большим числом частиц, перекрывающиеся друг с другом.

Первые экспериментальные подтверждения формирования щелевого спектра возбуждений в халдейновских системах были получены в 1986 году для квазиодномерного соединения CsNiCl_3 [129] и в 1987 году для металлоорганического соединения NENP ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$) [130]. Пример результатов экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в NENP [98], иллюстрирующих эти результаты, показан на рисунке 1.16. Наблюдается щель при $(ka) = \pi$, энергия возбуждения с минимальной энергией равна примерно 1.5 мэВ, а величина обменного интеграла в NENP оценивается примерно в 4 мэВ — таким образом достаточно хорошо выпол-

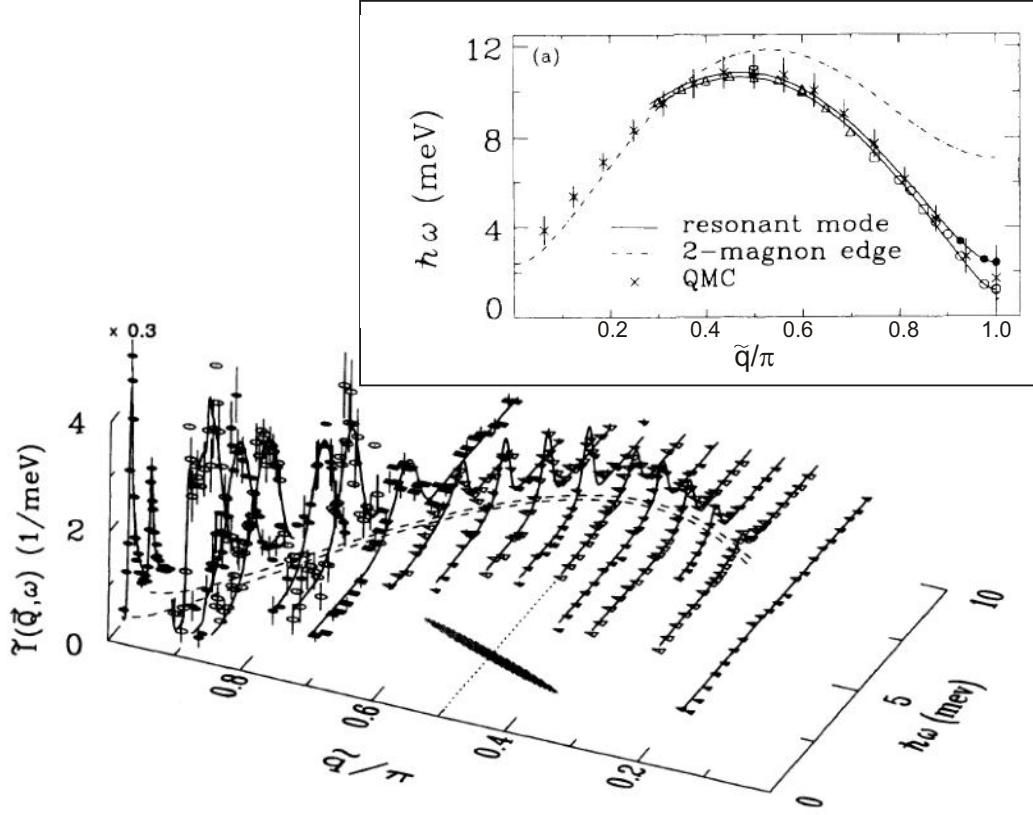


Рис. 1.16: Основная панель: нормированная интенсивность магнитного неупругого рассеяния нейтронов в халдейновском соединении NENP при $T = 0.3$ К. Символы — экспериментальные данные, пунктирные кривые показывают закон дисперсии для триплетных возбуждений с различной проекцией спина, сплошные линии — вычисленные по законам дисперсии с учётом аппаратного разрешения кривые ожидаемой интенсивности нейтронного рассеяния, эллипс иллюстрирует разрешение спектрометра. На вставке: измеренные дисперсионные кривые и границы двухчастичного континуума. На основе рисунков из работы [98]

няется предсказанное соотношение между щелью и обменным интегралом. Также видно, что хорошо определённая квазичастичная мода теряет интенсивность и/или сильно уширяется при $(ka) \lesssim 0.3\pi$, что соответствует распаду возбуждений одночастичной ветви при пересечении с двухчастичным континуумом. Аналогичный результат наблюдался и для неорганического соединения CsNiCl_3 [96].

На примере соединения NENP видно, что имеются некоторые отличия от идеальной гейзенберговской модели: наблюдается заметное расщепление спектра одночастичных возбуждений вблизи минимума (рис. 1.16). Точное измерение спектров нейтронного рассеяния [131] показывает, что у триплетных возбуждений полностью снимается вырождение по проекции спина и в NENP наблюдается три ветви возбуждений с щелями от 1.05 мэВ до 2.5 мэВ. В основном это расщепление связано с присутствием заметной одноионной анизотропии для ионов никеля:

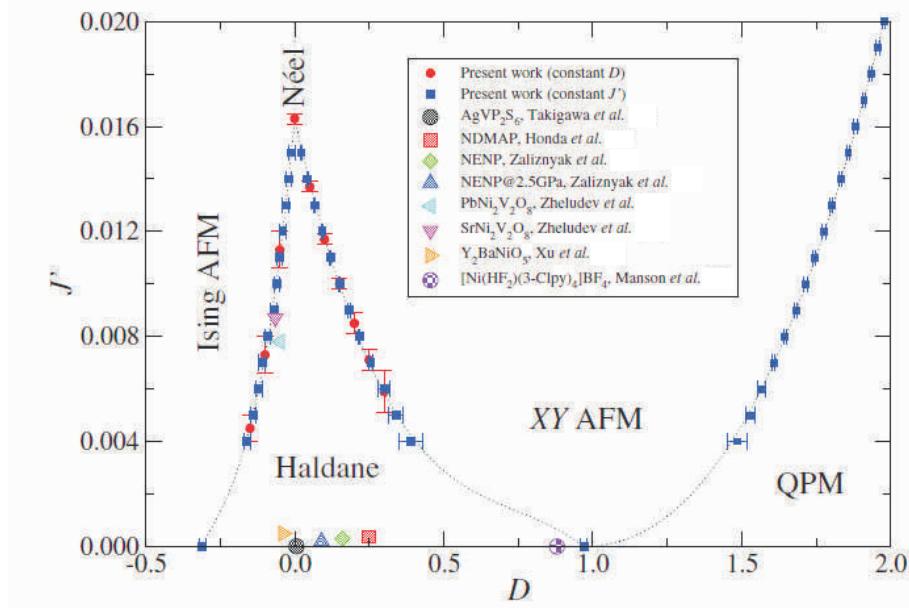


Рис. 1.17: Схема фазовой диаграммы для связанных цепочек спинов $S = 1$ с одноионной анизотропией с указанием расположения некоторых известных соединений на этой фазовой диаграмме (J' — межцепочечное обменное взаимодействие, D — константа одноионной анизотропии, параметры J' и D выражены в единицах внутрицепочечного обменного взаимодействия), из работы [119]

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_{i+1} + D \sum (\hat{S}_i^z)^2 + E \sum \left((\hat{S}_i^x)^2 - (\hat{S}_i^y)^2 \right) \quad (1.6)$$

для NENP $D \simeq 0.2J$ [131] (при этом абсолютная величина $D \sim 0.8$ мэВ ~ 7 см $^{-1}$ находится в пределах известных для никеля значений константы одноионной анизотропии [132]).

Таким образом, из-за того что в цепочках спинов $S = 1$ имеется одноионная анизотропия *никак не связанная* с величиной обменного интеграла, возможна реализация ситуаций с разным отношением параметров обменного взаимодействия и параметров одноионной анизотропии. Вопрос об устройстве основного состояния для цепочки спинов $S = 1$ для различных соотношений между одноионной анизотропией и обменным взаимодействием и при учёте межцепочечного взаимодействия анализировался численно в работах [119, 120, 133, 134] (рис. 1.17).

При достаточно сильном межцепочечном взаимодействии ожидаемо возникают упорядоченные состояния. Присутствие одноионной анизотропии легкоосного типа ($D < 0$) или не слишком сильной анизотропии легкоплоскостного типа $D/J \lesssim 1$ одновременно с межцепочечным обменным взаимодействием способствует формированию традиционного антиферромагнитного порядка. Однако при наличии сильной легкоплоскостной анизотропии $D/J \gtrsim 1$ вместо халдейновской фазы возникает другая немагнитная неупорядоченная фаза.*

*Согласно результатам [133] в отсутствии межцепочечного взаимодействия основное состояние халдейновского типа сохраняется при $(-0.29 \pm 0.01) < D/J < (0.93 \pm 0.02)$, а неупорядоченное состояние с сильной ани-

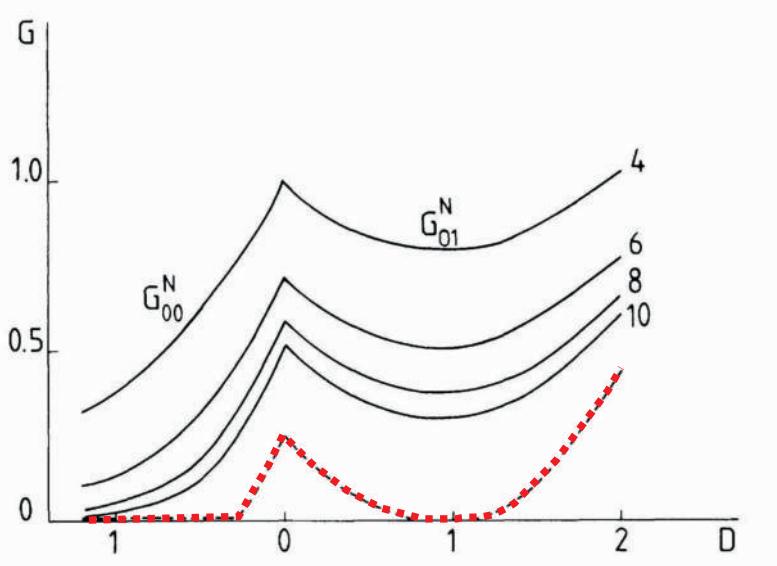


Рис. 1.18: Зависимость щели в спектре возбуждений цепочки спинов $S = 1$ при $(ka) = \pi$ от параметра одноионной анизотропии. Сплошные кривые – результат численного счёта для цепочек спинов $S = 1$ указанной конечной длины, пунктир – аппроксимация на случай бесконечной цепочки. Из работы [120].

Свойства халдейновской фазы и фазы с сильной легкоплоскостной анизотропией принципиально различаются. В частности, для халдейновской фазы основное состояние является немагнитным синглетом, а возбуждённые состояния являются триплетами, в то время как для случая сильной легкоплоскостной одноионной анизотропии в пределе $D/J \gg 1$ основное состояние формируется из одноионных состояний с $S^z = 0$, а возбуждённые состояния из дублета $S^z = \pm 1$. Щель в спектре также зависит от параметра анизотропии и обращается в ноль при переходе между этими фазами [120, 134] (рис. 1.18).

анализированной типу “лёгкая плоскость” стабилизируется при $D/J > (1.01 \pm 0.01)$. Вопрос о наличии одной или двух критических точек вблизи $D/J = 1$ остаётся до конца не выясненным.

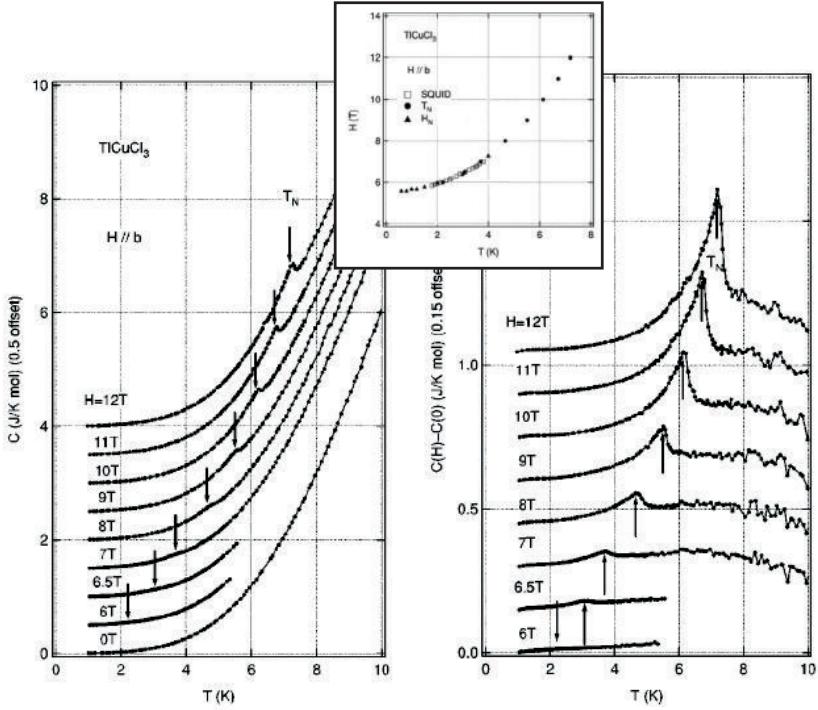


Рис. 1.19: Зависимости теплоёмкости от температуры в различных магнитных полях для трёхмерной системы связанных димеров TlCuCl_3 , демонстрирующие переход в индуцированное полем упорядоченное состояние. Левая панель: кривые $C(T)$. Правая панель: те же данные за вычетом зависимости $C(T)$ при $H = 0$. На вставке: фазовая диаграмма, построенная по результатам измерений. Все данные для $\mathbf{H} \parallel b$. На основе рисунков из работы [46].

1.3 Ключевые концепции физики спин-щелевых систем

1.3.1 Индуцированный полем антиферромагнитный порядок в спин-щелевых парамагнетиках

В магнитном поле спиновые подуровни возбуждений расщепляются и возникает экспоненциально малая намагниченность в малых полях при низких температурах (1.2). В больших полях для спин-щелевых систем возникает два характерных поля: поле закрытия спиновой щели H_{c1} , в котором энергия нижнего триплетного подуровня сравнивается с энергией синглетного основного состояния, и поле насыщения H_{c2} , в котором намагниченность достигает максимально возможного значения. Связь этих полей с микроскопическими параметрами спин-щелевого парамагнетика в общем случае сложная. Например, для систем типа “спиновая лестница” в пределе $J_{\text{rung}} \gg J_{\text{leg}}$ можно выразить эти поля в рамках теории возмущений [137] (детальное решение этой задачи описано в [138], следующие порядки теории возмущений получены в [139]):

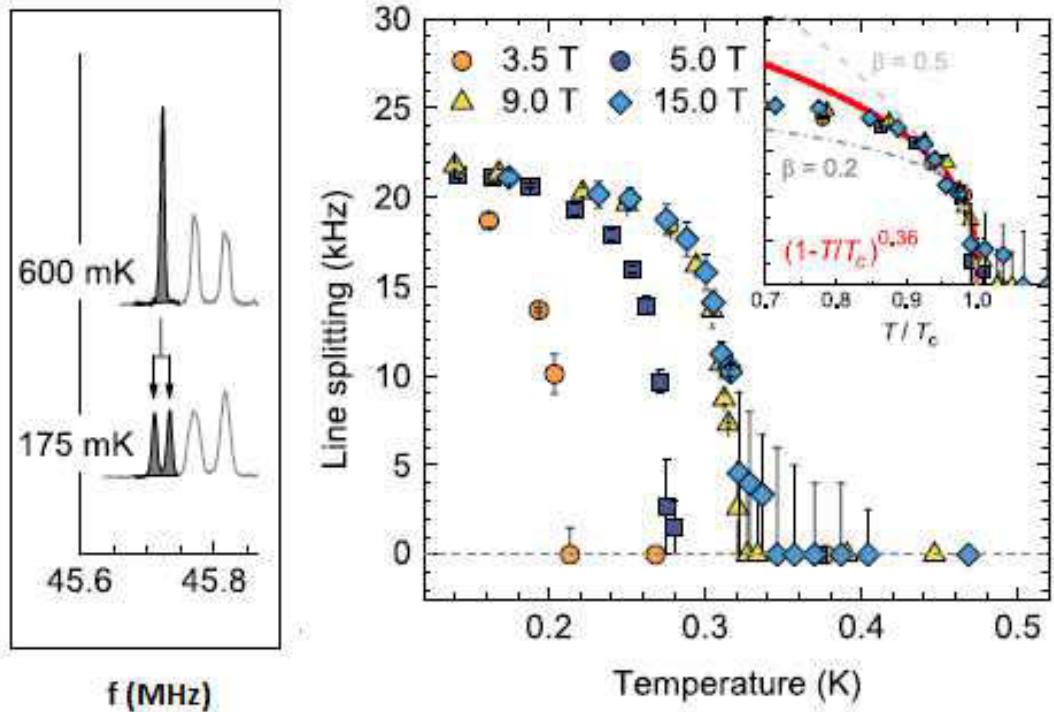


Рис. 1.20: Левая панель: сравнение спектров ЯМР на ядрах ^{14}N в соединении типа “спиновая лестница” $(C_7H_{10}N_2)_2CuBr_4$, демонстрирующее появление магнитно-неэквивалентных позиций при наступлении индуцированного полем антиферромагнитного упорядочения. Правая панель: зависимости величины расщепления спектра ЯМР (пропорциональной величине антиферромагнитного параметра порядка) от температуры в разных полях. На вставке: масштабирование зависимостей расщепления на универсальный закон. На основе рисунков из работы [135].

$$H_{c1} = J_{\text{rung}} - J_{\text{leg}} \quad (1.7)$$

$$H_{c2} = J_{\text{rung}} + 2J_{\text{leg}} \quad (1.8)$$

В интервале полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ в спектре возбуждений отсутствует энергетическая щель, которая обеспечивала в малых полях стабильность синглетного основного состояния по отношению к формированию более традиционного антиферромагнитного* порядка под действием более слабых (например, межцепочечных) взаимодействий. Поэтому при достаточно низких температурах во многих спин-щелевых парамагнетиках возникает индуцированный полем антиферромагнитный порядок.

Возникновение такого индуцированного полем антиферромагнитного порядка наблюдалось разными методами [3]. Наблюдались характерные пики на кривых теплоёмкости в точке пере-

*Так как обменные взаимодействия в спин-щелевых парамагнетиках в основном антиферромагнитные, то в отсутствие квантовой щели в спектре система стремилась бы упорядочиться антиферромагнитно

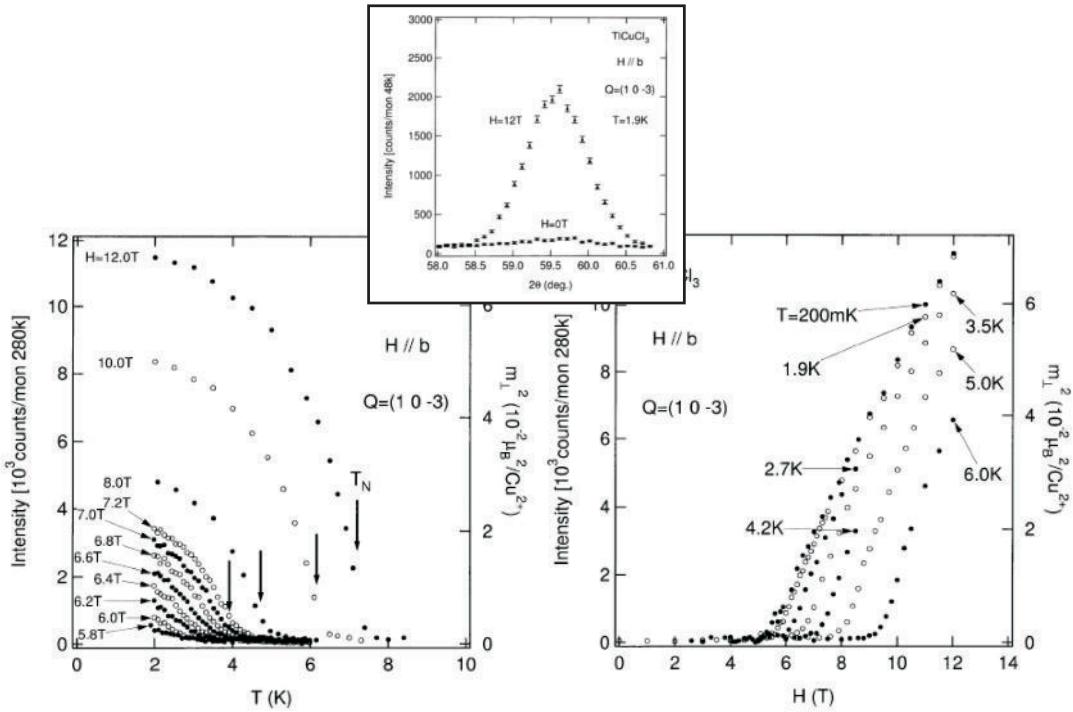


Рис. 1.21: На вставке: возникновение магнитного брэгговского пика $(1, 0, -3)$ в димерном соединении TlCuCl_3 в больших полях. Левая панель: зависимость интенсивности этого магнитного пика от температуры в различных полях. Правая панель: зависимость интенсивности этого пика от магнитного поля для различных температур. На основе рисунков из работы [136].

хода (рис. 1.19) [46], связанное с появлением магнитно-неэквивалентных позиций расщепление спектров ЯМР (рис. 1.20) [135], возникновение магнитных брэгговских пиков в опытах по нейтронной дифракции (рис. 1.21) [136]. Одно из первых наблюдений такого индуцированного полем антиферромагнетизма было осуществлено в димерном соединении $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ в конце 60-х [140]. В этой же работе была предложена модель, описывающая упорядочение в системе слабо связанных димеров, комбинируя результаты теории возмущений и модели молекулярного поля.

Если же геометрия обменных связей в спин-щелевом парамагнетике окажется существенно одномерной, то возникающая при $H > H_{c1}$ бесщелевая фаза будет описываться в рамках универсальной для одномерных систем модели жидкости Томонаги-Латтинжера (см., например, [4]). При этом в бесщелевой фазе при $H > H_{c1}$ параметр взаимодействия новых квазичастиц в жидкости Томонаги-Латтинжера выражается через некоторую комбинацию обменных параметров исходной спиновой модели и может сильно изменяться в различных модельных системах. Например, для систем лестничного типа в зависимости от соотношения между обменными взаимодействиями на перекладине и направляющей спиновой лестницы будет реализовываться как вариант жидкости Томонаги-Латтинжера с притяжением квазичастиц для $J_{\text{leg}} \gg J_{\text{rung}}$, так и вариант жидкости Томонаги-Латтинжера с отталкиванием квазичастиц для

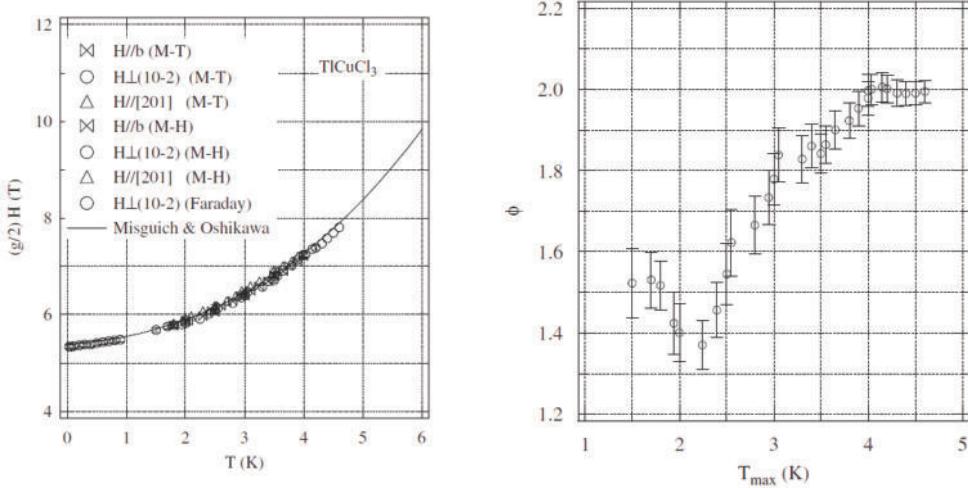


Рис. 1.22: Слева: Фазовая диаграмма TlCuCl_3 , значения критического поля для разных ориентаций нормированы на величину g -фактора. Символы — экспериментальные данные (см. легенду), кривая — подгонка во всём температурном интервале законом $(H_c(T) - H_c^{(0)}) \propto T^\phi$ с $\phi = (2.00 \pm 0.06)$. Справа: Зависимость показателя степени ϕ от границ используемого при подгонке интервала температур $[0; T_{max}]$. Стрелкой отмечено предсказание модели бозе-эйнштейновской конденсации (1.13). Из работы [142].

$J_{\text{leg}} \ll J_{\text{rung}}$ [91, 93, 93–95, 141].

1.3.2 Модель бозе-эйнштейновской конденсации возбуждений спин-щелевого парамагнетика в поле закрытия спиновой щели

В литературе активно обсуждалась формальная аналогия индуцированного полем антиферромагнитного порядка в спин-щелевом парамагнетике и бозе-эйнштейновской конденсации частиц. Впервые это было сделано применительно к халдейновским спиновым цепочкам [143, 144], позднее такой подход был применен к системам связанных димеров [3, 5, 6, 137]. Эта аналогия фундаментально основана на одинаковой симметрии обменно-связанной системы спинов в магнитном поле и волновой функции бозе-конденсата: в обоих случаях имеется XY-симметрия (произвольные поворот всех спинов вокруг направления поля и изменение фазы волновой функции бозе конденсата не меняют энергию). При этом триплетные возбуждения играют роль частиц, а магнитное поле играет роль настраиваемого химического потенциала системы [5, 6].

Вблизи поля закрытия спиновой щели H_{c1} мы можем ограничиться только нижней ветвью возбуждений с $S = 1$. Тогда в окрестности минимума спектра гамильтониан спин-щелевой системы может быть переписан в терминах операторов рождения и уничтожения квазичастиц.

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{u_0}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} + g\mu_B (H_{c1}^{(0)} - H) \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \quad (1.9)$$

здесь для простоты спектр квазичастиц считается изотропным, второе слагаемое описывает парное взаимодействие (отталкивание, $u_0 > 0$) квазичастиц, энергетическая щель $\Delta = g\mu_B H_{c1}^{(0)}$ объединена с зеемановским взаимодействием в третьем слагаемом (здесь $H_{c1}^{(0)}$ — поле закрытия спиновой щели при нулевой температуре). В обменном приближении число квазичастиц сохраняется, слабые отклонения от гейзенберговской модели позволяют числу квазичастиц подстраиваться под условия термодинамического равновесия. Тогда выражение (1.9) формально эквивалентно оператору $\hat{\Omega}$, термодинамическое среднее от которого есть термодинамический потенциал Ω для задачи с постоянным химическим потенциалом и переменным числом частиц:

$$\hat{\Omega} = \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{u_0}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} \quad (1.10)$$

где химический потенциал $\mu = -g\mu_B (H_{c1}^{(0)} - H)$.

При этом вблизи от критического поля концентрация возбуждений мала (намагниченность мала по сравнению с намагниченностью насыщения), так что, несмотря на появление в (1.9) взаимодействия, задача может рассматриваться в пределе разреженного бозе-газа [145]. Отталкивание квазичастиц приводит к увеличению “цены” создания новой частицы с ростом концентрации частиц, то есть к появлению связанной с взаимодействием добавки к химическому потенциалу [5, 145, 146]. Результирующий химический потенциал принимает вид [145]

$$\mu_{eff} = \mu - 2u_0 n \quad (1.11)$$

В то же время в отсутствие бозе-конденсации частиц, должно выполняться обычное интегральное условие нормировки

$$n = \int \frac{1}{e^{(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu_{eff})/T} - 1} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \quad (1.12)$$

Для трёхмерного ($D = 3$) случая при $\mu_{eff} = 0$ возникает конденсация макроскопического числа квазичастиц в минимуме спектра — это соответствует появлению макроскопической продольной намагниченности при $T = 0$ или резкому росту продольной намагниченности на фоне небольшого активационного вклада при $T \neq 0$. В этой точке из условия нормировки (1.12) $n \propto T^{3/2}$, что приводит к зависимости критического поля от температуры $(H_{c1} - H_{c1}^{(0)}) \propto T^{3/2}$. Для квазидвумерных и квазиодномерных систем это предсказание обобщается [3, 5]:

$$(H_{c1}(T) - H_{c1}^{(0)}) \propto T^{D/2} \quad (1.13)$$

где D — размерность спиновой системы. Проверка этого предсказания была проведена для многих спин-щелевых систем и часто удавалось получить близкое соответствие (см. обзор [3], раздел III.7, и ссылки в обзоре). Экспериментальная проверка данного предсказания встречает

сложности как со стороны необходимости подбора достаточно узкого окна по температуре для проверки критического поведения [142, 147] (рис. 1.22), так и со стороны неизбежных в реальном кристалле нарушений идеальной аксиальной симметрии спиновой системы во внешнем поле.

Если $H > H_{c1}$ и $T < T_c$, то формируется бозе-конденсат квазичастиц. Все частицы описываются одной волновой функцией, традиционно нормируемой на число частиц в конденсате $\Psi = \sqrt{n_c}e^{i\Theta}$. Появление такой волновой функции конденсата эквивалентно появлению поперечного к полю антиферромагнитного порядка с намагниченностью на атом $m_\perp \propto \sqrt{n_c}$, отклонённой на угол Θ от выбранного в перпендикулярной к полю плоскости направления. Продольная намагниченность приобретает добавку $m_\parallel \propto n_c$ [6].

Необходимо отметить, что получить компактное описание поведения продольной и поперечной намагниченности вблизи от точки фазового перехода в рамках этого подхода не удается: модель бозе-эйнштейновской конденсации в газе с взаимодействием предсказывает нефизичный скачок плотности конденсата в точке перехода [5, 145], в реальных системах слаживаемый критическими флуктуациями. Поэтому вблизи от фазового перехода ожидается критическое поведение поперечной намагниченности

$$m_\perp \propto (T_c - T)^\beta \quad (1.14)$$

с критической экспонентой $\beta \approx 0.35$, ожидаемой для трёхмерных систем с XY-симметрией.

1.3.3 Модель эффективной анизотропии для триплетных возбуждений.

В обменном приближении в нулевом поле энергетические уровни триплетных возбуждений спин-щелевой системы вырождены по проекции спина. Из-за дискретной симметрии реального кристалла неизбежно присутствие анизотропных взаимодействий, понижающих симметрию задачи и полностью или частично снимающих вырождение спиновых подуровней. Такими анизотропными взаимодействиями могут быть, например: диполь-дипольное взаимодействие, одн ionная анизотропия для $S > 1/2$, симметричное анизотропное взаимодействие $\sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} \hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{2\beta}$ ($G_{\alpha\beta} = G_{\beta\alpha}$, $\text{Tr } G = 0$) и антисимметричное взаимодействие Дзялошинского-Мории $\mathbf{D} [\hat{\mathbf{S}}_1 \times \hat{\mathbf{S}}_2]$.

Независимо от микроскопической природы этих взаимодействий, в случае малого расщепления триплетных подуровней они могут быть учтены в малых полях в рамках теории возмущений. Эффективный гамильтониан триплетного возбуждения может быть тогда записан в общем виде:

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff} = \Delta(\mathbf{k}) + \mathbf{H} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D_{\mathbf{k}} \hat{S}_Z^2 + E_{\mathbf{k}} (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2) \quad (1.15)$$

где величины параметров эффективной анизотропии $D_{\mathbf{k}}$, $E_{\mathbf{k}}$, ориентация осей анизотропии XYZ и ориентация осей g -тензора зависят от конкретного устройства анизотропных спин-

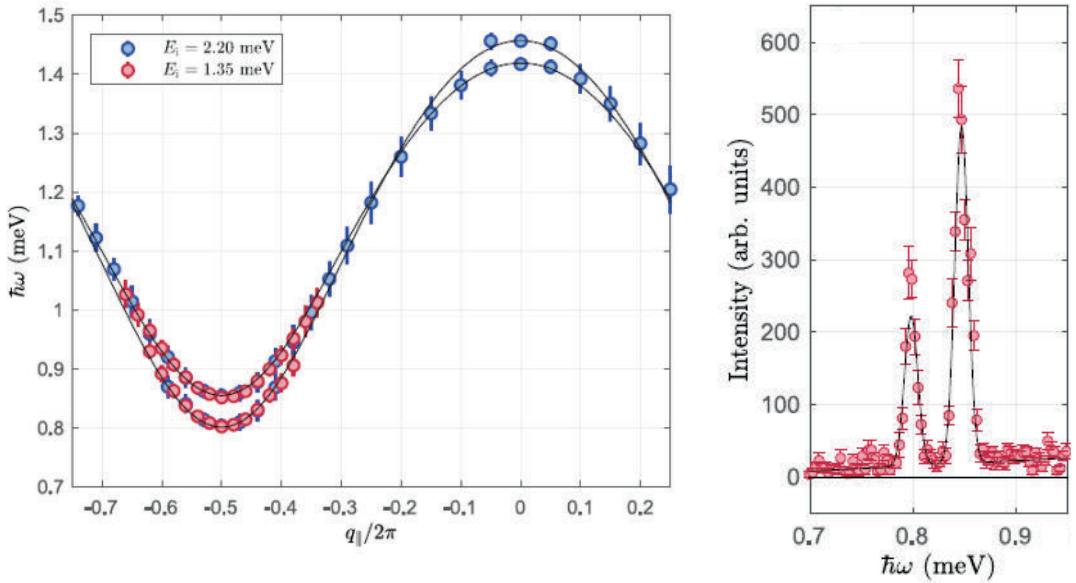


Рис. 1.23: Левая панель: Спектры расщеплённых эффективной анизотропией триплетных уровней в соединении со спиновой структурой лестничного типа BPCB ($(C_5H_{12}N)_2Cu_2Br_4$). Правая панель: пример зависимости интенсивности рассеяния нейтронов от передачи энергии в минимуме спектра. На основе рисунков из работ [148, 149]

спиновых взаимодействий и от симметрии кристалла.

Задача о зависимости энергии спиновых подуровней от магнитного поля оказывается тогда полностью эквивалентна традиционной задаче о поведении уровней спина $S = 1$ в кристаллическом поле [132]. Значения энергии спиновых подуровней в нулевом поле (опуская далее для компактности индекс \mathbf{k}) равны:

$$\begin{aligned} E_0 &= \Delta \\ E_{\pm} &= \Delta + D \pm E \end{aligned} \tag{1.16}$$

В аксиальном случае ($E = 0$) зависимость энергии триплетных спиновых подуровней от магнитного поля оказывается линейной для $\mathbf{H} \parallel Z$, при отклонении магнитного поля от оси симметрии полевая зависимость энергии спиновых подуровней от поля станет нелинейной. В большем по сравнению с константой анизотропии поле ($g\mu_B H \gg D$, но $g\mu_B H \ll \Delta$) направление магнитного поля оказывается осью квантования и учёт одноионной анизотропии в первом порядке теории возмущений* позволяет записать для энергии спиновых подуровней

*Если \mathbf{Z} — направление оси анизотропии, а \mathbf{n} — единичный вектор в направлении поля оси анизотропии, то в качестве оператора возмущения рассматривается $\hat{V} = D (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{Z})^2$. Выделяя явно проекцию оси анизотропии на направление поля: $\mathbf{Z} = (\mathbf{Z}\mathbf{n})\mathbf{n} + [\mathbf{Z} - (\mathbf{Z}\mathbf{n})\mathbf{n}]$, можно заметить, что при раскрытии скобок получим проекцию спина на ось \mathbf{n} \hat{S}_n и проекцию на перпендикулярное к оси \mathbf{n} направление \hat{S}_{\perp} . В базисе с определёнными зна-

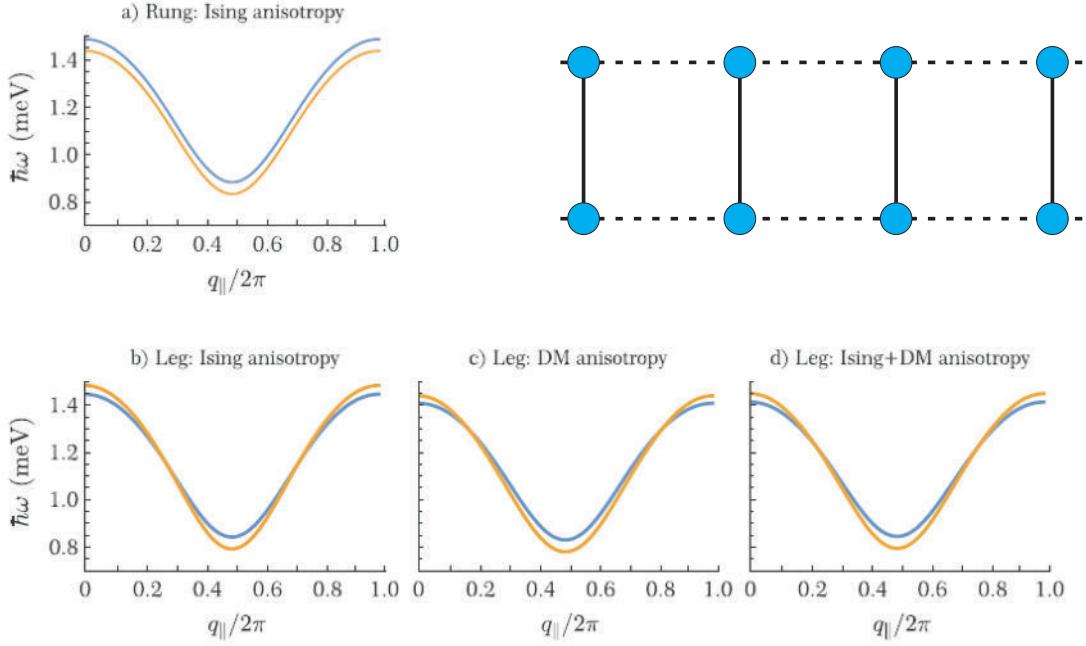


Рис. 1.24: Рассчитанные в рамках теории возмущений с учётом анизотропных спин-спиновых взаимодействий дисперсионные кривые триплетных возбуждений в спиновой системе типа “спиновая лестница” с доминирующим взаимодействием на перекладине спиновой лестницы. Учитывалась только одноосная анизотропия, параметр анизотропии для наглядности подбирался так, чтобы расщепление подуровней в минимуме было одинаково и равно 50 мкэВ. Обменные параметры $J_{\text{rung}} = 12.7$ К и $J_{\text{leg}} = 3.54$ К соответствуют соединению ВРСВ. На всех панелях голубая кривая дисперсии соответствует дважды вырожденному подуровню $S^z = \pm 1$, оранжевая — невырожденному подуровню $S^z = 0$. На основе рисунков из работ [148, 149].

$$E_{\pm 1} = \Delta + \pm g\mu_B H + D \cos^2 \xi + \frac{D}{2} \sin^2 \xi = \Delta \pm g\mu_B H + \frac{D}{2} (1 + \cos^2 \xi) \quad (1.17)$$

$$E_0 = \Delta + \sin^2 \xi = \Delta + D (1 - \cos^2 \xi) \quad (1.18)$$

где ξ — угол между магнитным полем и осью анизотропии. В этом приближении зависимость уровней от поля линейна и возникает зависимость эффективной константы анизотропии (определенной экстраполированное к $H = 0$ различие энергии подуровней) от направления приложенного поля:

$$D_{eff} = \frac{D}{2} (3 \cos^2 \xi - 1) \quad (1.19)$$

чениями проекции на направление поля S_n только квадрат \hat{S}_\perp^2 имеет ненулевые матричные элементы, причём среднее значение квадрата проекции на *одну из осей*, перпендикулярных к полю $\langle \hat{S}_\perp \rangle = \frac{1}{2} [\hat{S}^2 - \hat{S}_n^2]$. Откуда для поправок к энергии $\delta E = D \left(S_n^2 \cos^2 \xi + \left(1 - \frac{S_n^2}{2} \right) \sin^2 \xi \right)$, где $\cos \xi = (\mathbf{Z}\mathbf{n})$.

Это выражение обобщается на случай двухосной анизотропии (1.15) [150]:

$$E_{\pm 1} = \Delta \pm g\mu_B H + \frac{D}{2} [(\mathbf{Zn})^2 + 1] + \frac{E}{2} [(\mathbf{Xn})^2 - (\mathbf{Yn})^2] \quad (1.20)$$

$$E_0 = \Delta + D [1 - (\mathbf{Zn})^2] - E [(\mathbf{Xn})^2 - (\mathbf{Yn})^2] \quad (1.21)$$

где $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$ — направления осей анизотропии и \mathbf{n} — единичный вектор в направлении магнитного поля.

Эффективные константы анизотропии D_k, E_k могут зависеть от волнового вектора. Пример такой зависимости, измеренной в эксперименте для халдейновского соединения NENP показан на рис. 1.16, пример аналогичной зависимости для соединения типа “спиновая лестница” ВРСВ показан на рис. 1.23. Кривые дисперсии, учитывающие анизотропные спин-спиновые взаимодействия, вычисленные в рамках теории возмущений для спиновой системы типа “спиновая лестница” с доминирующим взаимодействием на перекладинах (с учётом междимерного обменного взаимодействия), показаны на рис. 1.24 [148, 149].

Конкретный вид связи эффективных констант анизотропии с микроскопическими параметрами спинового гамильтониана является отдельной задачей для каждой системы, иногда становящейся непрактичной из-за большого числа существенных обменных связей. Приведём здесь несколько известных результатов:

- для халдейновской цепочки спинов $S = 1$ одноионная анизотропия типа “лёгкая ось” превращается в эффективную анизотропию типа “лёгкая плоскость” для триплетных возбуждений, и наоборот [151];
- внутридимерное взаимодействие Дзялошинского-Мории создаёт для триплетного уровня димера эффективную анизотропию типа “лёгкая ось” (состояния с $S^z = \pm 1$ более выгодны) с расщеплением подуровней $\delta E = D^2/(4J_\perp)$, здесь D — длина вектора Дзялошинского [138];
- взаимодействие Дзялошинского-Мории на направляющих спиновой лестницы, однородное вдоль направляющих, с противоположно направленными векторами Дзялошинского на двух направляющих создаёт для триплетных возбуждений эффективную анизотропию типа “лёгкая плоскость” (состояние с $S^z = 0$ более выгодно) [148, 149] с расщеплением подуровней $\delta E = D^2/(2J_\perp)^*$
- внутридимерное симметричное анизотропное взаимодействие $G^{zz}\widehat{S}_1^z\widehat{S}_2^z$ расщепляет триплетное состояние димера линейно по G^{zz} , для $G^{zz} > 0$ создаётся анизотропия типа “лёгкая

* В работе [152] при анализе вклада однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории допущена ошибка в уравнении (B4). Одночастичное триплетное возбуждение с $S_z = 0$ на n -ом димере под действием взаимодействия Дзялошинского-Мории смешивается с четырьмя двухчастичными возбуждениями вида $|\downarrow\downarrow\rangle_{n-1}|\uparrow\uparrow\rangle_n$, $|\uparrow\uparrow\rangle_{n-1}|\downarrow\downarrow\rangle_n$, $|\downarrow\downarrow\rangle_n|\uparrow\uparrow\rangle_{n+1}$ и $|\uparrow\uparrow\rangle_n|\downarrow\downarrow\rangle_{n+1}$. Это приведёт к сдвигу триплетного подуровня $S_z = 0$ вниз во втором порядке теории возмущений, который окажется вдвое больше сдвига триплетного подуровня с $S_z = \pm 1$. С учётом этого ответ для вызванного взаимодействием Дзялошинского-Мории расщепления совпадает с [148] в минимуме спектра.

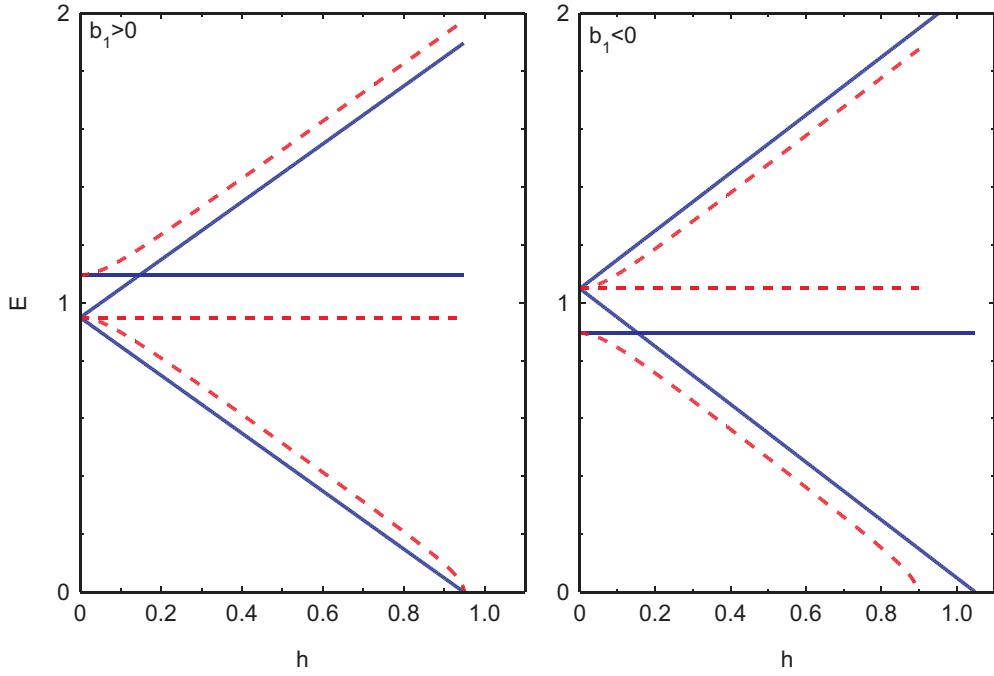


Рис. 1.25: Вычисленная в рамках макроскопической (гидродинамической) теории Фарутина и Марченко [7] зависимость энергии триплетных спиновых подуровней от поля в полях ниже первого критического. Левый рисунок: случай $b_1 > 0$, эффективная анизотропия типа “лёгкая ось”. Правый рисунок: случай $b_1 < 0$, эффективная анизотропия типа “лёгкая плоскость”. Сплошные кривые соответствуют $\mathbf{H} \parallel Z_A$, пунктирные кривые соответствуют $\mathbf{H} \perp Z_A$. Для расчёта бралось $A = 1$, $|b_1| = 0.1$, $\gamma = 1$.

плоскость” (состояние с $S^z = 0$ более выгодно) с расщеплением подуровней $\delta E = G^{zz}/2$ [138, 152];

- междимерное симметричное анизотропное взаимодействие даёт вклад в расщепление триплетных подуровней только во втором порядке теории возмущений [138, 152].

1.3.4 Гидродинамическая модель описания низкотемпературных парамагнетиков

Анизотропные спин-спиновые взаимодействия, рассмотренные выше в модели эффективной анизотропии для газа триплетных возбуждений, также влияют на поведение спин-щелевой системы вблизи критического поля закрытия спиновой щели, а выше этого критического поля они определяют ориентацию параметра порядка в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе спин-щелевого парамагнетика.

Для описания влияния анизотропных спин-спиновых взаимодействий было предложено две макроскопические модели, описывающие колебания спиновой подсистемы на теоретико-полевом языке: предложенная Цвеликом “фермионная” модель [153], представляющая элементарные возбуждения одномерного спин-щелевого парамагнетика на языке майорановских фермионов, и

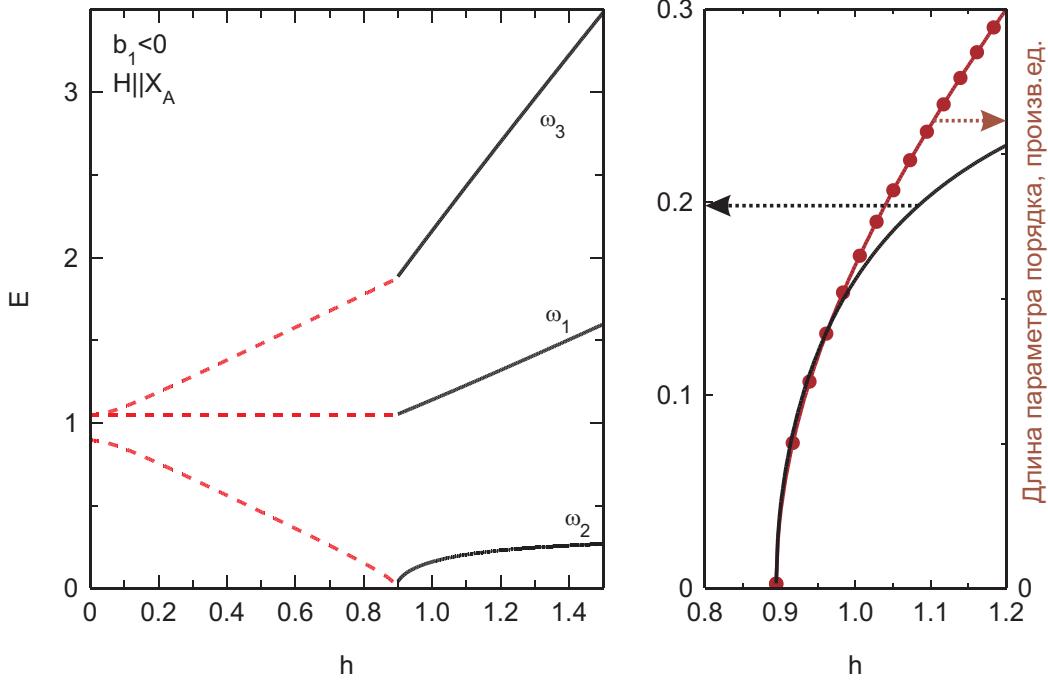


Рис. 1.26: Вычисленная в рамках макроскопической (гидродинамической) теории Фарутина и Марченко [7] зависимость энергии спиновых подуровней от поля в полях выше первого критического. Вычисления сделаны для $H \parallel X_A$, $b_1 = -0.1$, $\gamma = 1$. Левая панель: зависимость энергии подуровня от магнитного поля. Сплошные линии — результаты для $H > H_c$, пунктирные линии — результаты для $H < H_c$, обозначения высокополевых мод в соответствии с уравнениями (1.32), (1.33). Левая панель: сравнение зависимости энергии нижнего подуровня от поля (сплошная линия) и зависимости длины параметра порядка от поля (линия с символами).

предложенная Аффлеком [154] и независимо Фарутиным и Марченко [7] “бозонная” или гидродинамическая модель, рассматривающая колебания векторного поля η , которое в упорядоченной фазе имеет смысл параметра порядка.

В малых полях предсказания этих моделей для зависимости спиновых подуровней от магнитного поля совпадают с результатом теории возмущений (результатом модели эффективной анизотропии). “Фермионная” модель Цвелика существенно использует одномерность спиновой подсистемы и поэтому применима только для строго одномерных спин-щелевых систем, не испытывающих упорядочения выше первого критического поля. Как было показано в [155], формально результат “фермионной” модели совпадает с результатом теории возмущений, экстраполированным вплоть до первого критического поля. В частности, фермионная модель предполагает линейное по полю поведение нижнего триплетного подуровня при закрытии спиновой щели. “Бозонная” (гидродинамическая) модель естественным образом включает в себя наступление магнитного порядка выше первого критического поля и предсказывает нелинейное поведение триплетных подуровней вблизи критического поля.

Гидродинамическая модель Фарутина и Марченко [7] предполагает малость щели в спектре

возбуждений спин-щелевого парамагнетика по сравнению с масштабами обменной энергии и, таким образом, близость этой системы к “традиционному” упорядочению. Тогда можно описать низкоэнергетическую динамику такой системы на языке колебаний векторного поля $\boldsymbol{\eta}$, которое в упорядоченной фазе имеет смысл параметра порядка. Плотность лагранжиана этого векторного поля для случая пространственно однородных колебаний может быть записана в виде:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} (\dot{\boldsymbol{\eta}} + \gamma[\boldsymbol{\eta} \times \mathbf{H}])^2 - \frac{1}{2} A\boldsymbol{\eta}^2 - \beta\boldsymbol{\eta}^4 + \mathcal{L}_{rel} \quad (1.22)$$

здесь $A, \beta > 0$ обменные константы, параметр A определяет щель в спектре, а параметр β — величину параметра порядка при $H > H_{c1} = \sqrt{A}/\gamma$. Отметим, что в этой форме записи положена равной единице положительная обменная константа перед слагаемым $\frac{1}{2} (\dot{\boldsymbol{\eta}} + \gamma[\boldsymbol{\eta} \times \mathbf{H}])^2$, имеющая смысл некоторой магнитной восприимчивости единицы объёма (с размерностью $1/\text{см}^3$). Параметр порядка $\boldsymbol{\eta}$ будем считать безразмерным, в случае спин-щелевого парамагнетика он равен нулю ниже первого критического поля и зависит от поля выше критического поля, что не позволяет, как в обычном антиферромагнетике при $T = 0$, объявить его длину единичной. Тогда константы A, β и аналогичные константы имеют размерность квадрата энергии (квадрата частоты). Величина параметра порядка, однако, не входит непосредственно в выражения для частот магнитного резонанса (точнее, как будет показано ниже, входит только в виде “инвариантных” комбинаций, выражающихся через критическое поле), так что вопрос нормировки вектора $\boldsymbol{\eta}$ эквивалентен определённому выбору величины параметра β в (1.22). Для сравнения с экспериментом по измерению поперечной намагниченности (например по результатам нейтронной дифракции) выше критического поля удобно выбрать нормировку в единицах магнетона Бора на магнитный ион.

Слагаемое \mathcal{L}_{rel} в (1.22) описывает анизотропные добавки к энергии. Для анизотропии второго порядка

$$\mathcal{L}_{rel1} = \frac{1}{2} b_1(\boldsymbol{\eta}^2 - 3\eta_{Z_A}^2) + \frac{1}{2} b_2(\eta_{X_A}^2 - \eta_{Y_A}^2) \quad (1.23)$$

здесь (X_A, Y_A, Z_A) — оси анизотропии, выбранная форма записи обеспечивает постоянство средней энергии триплетных подуровней при малых $b_{1,2}$. Ориентация осей анизотропии определяется симметрией кристалла, в принципе в записи анизотропного вклада могут присутствовать и другие, допускаемые симметрией инварианты, см. примеры в [7, 156] (в частности, учёт анизотропии g -фактора обсуждается в [156]).

Задача о собственных однородных колебаниях вблизи равновесия решается обычным вариационным методом* или при помощи уравнений Эйлера-Лагранжа. При этом, в отличие от

*При решении вариационным методом необходимо помнить, что варьируется действие $S = \int \mathcal{L}(\boldsymbol{\eta}, \dot{\boldsymbol{\eta}}) dt$, поэтому полные производные по времени, входящие в лагранжиан уничтожаются при варьировании и на ответ не влияют. Тогда при варьировании слагаемых, включающих в себя производную $\dot{\boldsymbol{\eta}}$ можно пользоваться тождеством $\frac{d}{dt}(ab) = \dot{a}b + a\dot{b}$. Например: $\delta(\dot{\boldsymbol{\eta}}^2) = 2\dot{\boldsymbol{\eta}}\delta\dot{\boldsymbol{\eta}} = 2\frac{d}{dt}(\dot{\boldsymbol{\eta}}\boldsymbol{\eta}) - 2\ddot{\boldsymbol{\eta}}\boldsymbol{\eta}$

обычного антиферромагнетика, условия сохранения длины вектора $\boldsymbol{\eta}$ нет и всегда будет три моды колебаний. Получающееся уравнение динамики имеет вид:

$$\ddot{\boldsymbol{\eta}} + 2\gamma [\dot{\boldsymbol{\eta}} \times \mathbf{H}] - \gamma^2 H^2 \boldsymbol{\eta} + \gamma^2 \mathbf{H} (\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{H}) + A \boldsymbol{\eta} + 4\beta \boldsymbol{\eta}^2 \boldsymbol{\eta} = -b_1 \begin{pmatrix} \eta_{X_A} \\ \eta_{Y_A} \\ -2\eta_{Z_A} \end{pmatrix} - b_2 \begin{pmatrix} \eta_{X_A} \\ -\eta_{Y_A} \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.24)$$

Для нахождения равновесной ориентации параметра порядка $\boldsymbol{\eta}_0$ необходимо минимизировать плотность потенциальной энергии

$$\Pi = -\frac{\gamma^2}{2} [\boldsymbol{\eta} \times \mathbf{H}]^2 + \frac{A}{2} \boldsymbol{\eta}^2 + \beta \boldsymbol{\eta}^4 - \frac{b_1}{2} (\boldsymbol{\eta}^2 - 3\eta_Z^2) - \frac{1}{2} b_2 (\eta_{X_A}^2 - \eta_{Y_A}^2) \quad (1.25)$$

В нулевом поле минимуму потенциальной энергии соответствует нулевое значение амплитуды поля $\boldsymbol{\eta}^{(0)} = 0$. Подставив для малых колебаний $\boldsymbol{\eta}(t) = e^{i\omega t} \boldsymbol{\eta}$, можно из уравнения (1.24) найти собственные частоты возбуждений в нулевом поле:

$$\omega^2 = \begin{cases} A + 2b_1 \\ A - b_1 - b_2 \\ A - b_1 + b_2 \end{cases} \quad (1.26)$$

Сравнение с (1.16) позволяет связать параметры модели эффективной анизотропии, основанной на теории возмущений, и гидродинамической моделей в малых полях:

$$\begin{aligned} A &= \frac{3\Delta^2 + 4\Delta D + 2D^2 + 2E^2}{3} \\ b_1 &= -\frac{2\Delta D + D^2 + E^2}{3} \\ b_2 &= 2(\Delta + D)E \end{aligned} \quad (1.27)$$

Нулевое равновесное значение $\boldsymbol{\eta}^{(0)}$, соответствующее коллективному парамагнитному состоянию, сохранится вплоть до первого критического поля. Для $b_1 = b_2 = 0$ критическое поле равно $H_{c1}^{(0)} = \sqrt{A}/\gamma$, а при ненулевых параметрах анизотропии оно зависит от ориентации приложенного магнитного поля.

Найдём значения критического поля и зависимость энергии спиновых подуровней от поля для аксиального случая ($b_2 = 0$) для двух направлений поля ($\mathbf{H} \parallel Z_A$ и $\mathbf{H} \perp Z_A$) и для двух знаков анизотропии: $b_1 > 0$, соответствующего анизотропии типа “лёгкая ось” для триплетных возбуждений (двукратно вырожденный спиновый подуровень $S^z = \pm 1$ имеет меньшую энергию, см. (1.26)), и $b_1 < 0$, соответствующий анизотропии типа “лёгкая плоскость” для триплетных возбуждений. Значения критических полей приведены в таблице ниже :

	$b_1 > 0$	$b_1 < 0$
$\mathbf{H} \parallel Z_A$	$H_c = \frac{\sqrt{A-b_1}}{\gamma}$	$H_c = \frac{\sqrt{A-b_1}}{\gamma}$
$\mathbf{H} \perp Z_A$	$H_c = \frac{\sqrt{A-b_1}}{\gamma}$	$H_c = \frac{\sqrt{A+2b_1}}{\gamma}$

отметим, что для легкоосной анизотропии ($b_1 > 0$) в рамках гидродинамической модели критическое поле оказывается изотропным (для произвольной ориентации поля предсказываемые значения критического поля для обоих знаков анизотропии вычислены в [157]). Вычислена зависимость энергии спиновых подуровней от магнитного поля * представлена на рис. 1.25. Видно, что при отклонении поля от оси симметрии вблизи критического поля возникает нелинейная зависимость $E(H)$ у нижнего триплетного подуровня, ширина интервала полей, в котором наблюдается эта нелинейность $\delta h \simeq b_1/(\gamma\sqrt{A}) \simeq \delta\omega/\gamma$, где $\delta\omega$ — характерная величина расщепления триплетных подуровней в нулевом поле (величина порядка главной эффективной константы анизотропии в выражении (1.15)).

В поле выше критического возникает ненулевое равновесное значение амплитуды поля $\boldsymbol{\eta}$, приобретающего смысл параметра порядка индуцированной полем антиферромагнитной фазы. Установившаяся величина параметра порядка в обменном приближении равна:

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\gamma^2 H^2 - A}{4\beta}} \quad (1.28)$$

Для нахождения равновесной ориентации параметра порядка η_0 необходимо минимизировать плотность потенциальной энергии

$$\Pi = -\frac{\gamma^2}{2} [\boldsymbol{\eta} \times \mathbf{H}]^2 + \frac{A}{2} \boldsymbol{\eta}^2 + \beta \boldsymbol{\eta}^4 - \frac{b_1}{2} (\boldsymbol{\eta}^2 - 3\eta_Z^2), \quad (1.29)$$

соответствующую для $b_1 > 0$ анизотропии типа “лёгкая плоскость” для параметра порядка (минимуму анизотропии отвечает $\eta_Z = 0$). Таким образом, происходит своеобразная инверсия анизотропии при переходе в упорядоченную фазу: лёгкая ось анизотропии для триплетных возбуждений парамагнитной фазы становится трудной осью для упорядоченной фазы (и, наоборот, для $b_1 < 0$ трудная ось для возбуждений парамагнитной фазы окажется лёгкой осью для параметра порядка упорядоченной фазы). Интересно отметить, что схожую инверсию предсказывает учёт микроскопической одноионной анизотропии в халдейновской спиновой цепочки [151]: для одноионной анизотропии типа “лёгкая ось”, в обычных антиферромагнетиках приводящей

*Значения собственных частот (энергий подуровней) ищутся аналитически из векторного уравнения $\det \mathcal{M} = 0$, где матрица уравнения (1.24) для $\mathbf{H} \parallel Z_A$ $\mathcal{M}_{||} = \begin{pmatrix} A - \gamma^2 H^2 - \omega^2 - b_1 & 2i\omega\gamma H & 0 \\ -2i\omega\gamma H & A - \gamma^2 H^2 - \omega^2 - b_1 & 0 \\ 0 & 0 & A - \omega^2 + 2b_1 \end{pmatrix}$, а для $\mathbf{H} \perp Z_A$ ($\mathbf{H} \parallel X_A$) $\mathcal{M}_{\perp} = \begin{pmatrix} A - \omega^2 - b_1 & 0 & 0 \\ 0 & A - \gamma^2 H^2 - \omega^2 - b_1 & 2i\omega\gamma H \\ 0 & -2i\omega\gamma H & A - \gamma^2 H^2 - \omega^2 + 2b_1 \end{pmatrix}$. Для $\mathbf{H} \parallel Z_A$ получается очевидный ответ $\omega_1 = \sqrt{A+2b_1}$, $\omega_{2,3} = \sqrt{A-b_1} \pm i\gamma H$, для $\mathbf{H} \parallel X_A$ одна из частот $\omega_1 = \sqrt{A-b_1}$ не зависит от поля, для двух других получается более громоздкое выражение.

к легкоосной анизотропии для параметра порядка, эффективная анизотропия для триплетных возбуждений оказывается типа “лёгкая плоскость”.

Для нахождения собственных частот колебаний спиновой структуры выше критического поля закрытия спиновой щели необходимо линеаризовать уравнение динамики (1.24) вблизи найденного положения равновесия. Общее решение этой задачи достаточно громоздко (некоторые примеры приведены в [7]), рассмотрим здесь простейший случай $\mathbf{H} \parallel X_A$ и $b_1 < 0$ — при таком выборе равновесная ориентация параметра порядка $\boldsymbol{\eta}_0 \parallel Z_A$.

Для зависимости параметра порядка от поля с учётом анизотропии из (1.29) получаем

$$4\beta\boldsymbol{\eta}_0^2 = \gamma^2 H^2 - A - 2b_1 = \gamma^2 (H^2 - H_c^2) \quad (1.30)$$

С учётом этого матрицу линеаризованного векового уравнения можно записать в виде

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} \gamma^2 H^2 - \omega^2 - 3b_1 & 0 & 0 \\ 0 & -3b_1 - \omega^2 & 2\omega\gamma H \\ 0 & -2\omega\gamma H & 2\gamma^2(H^2 - H_c^2) - \omega^2 \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

откуда

$$\omega_1^2 = \gamma^2 H^2 - 3b_1 \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} \omega_{2,3}^2 &= \gamma^2 (3H^2 - H_c^2) - \frac{3}{2}b_1 \pm \\ &\pm \sqrt{\left[\gamma^2 (3H^2 - H_c^2) - \frac{3}{2}b_1\right]^2 + 6b_1\gamma^2 (H^2 - H_c^2)} \end{aligned} \quad (1.33)$$

(напомним, что в этом примере $b_1 < 0$). При $H \gg H_c$ нижняя ветвь асимптотически стремится к значению $\sqrt{-b_1}$.

В обменном приближении $\omega_1 = \gamma H$, $\omega_2 = 0$ и $\omega_3 = \gamma\sqrt{6H^2 - 2H_c^2}$ [7]. В обменном приближении мода ω_1 и голдстоуновская мода ω_2 поляризованы поперечно к параметру порядка, а высокочастотная мода ω_3 оказывается продольно-поперечной с примерно равными амплитудами продольных и поперечных колебаний.

Пример зависимости энергии подуровней от поля с учётом аксиальной анизотропии показан на рис. 1.26. В критическом поле моды колебаний непрерывно меняют свою энергию, все моды нелинейно зависят от поля, но наиболее ярко эта нелинейность видна для нижней моды. Более того, ненулевая частота этой моды связана именно с анизотропией, в отсутствие анизотропии эта мода имела бы нулевую частоту и была бы примером голдстоуновской моды. Можно заметить, что в выбранной для моделирования ориентации поля мода ω_1 является чисто поперечным колебанием с отклонением параметра порядка к оси X_A , а моды $\omega_{2,3}$ оказываются смешанными продольно-поперечными колебаниями в плоскости $(Y_A Z_A)$.

Поляризация низкочастотной (бывшей голдстоуновской) моды существенным образом меняется с полем. В больших полях эта мода будет становиться поперечной, как происходит в обменном пределе. В непосредственной близости от критического поля для $H = H_c + \delta H$ можно показать, что для нижней частоты $\omega_2^2 = -3b_1 \frac{\delta H}{H_c}$, а матрица (1.31) при подстановке значения нижней частоты с этой же точностью упрощается до

$$\mathcal{M}_{H \rightarrow H_c} = \begin{pmatrix} \gamma^2 H_c & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{-3b_1} & 2\imath\gamma\sqrt{H_c\delta H} \\ 0 & \sqrt{-3b_1} & 2\imath\gamma\sqrt{H_c\delta H} \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

Видно, что при $\delta H \rightarrow 0$ собственный вектор этих колебаний будет направлен практически вдоль оси Z_A , то есть сразу после установления индуцированного поля порядка при наличии анизотропии низкочастотная мода оказывается продольной. С ростом поля нарастает вклад поперечных колебаний в этой моде, характерное отклонение по полю, при котором амплитуды двух поляризаций станут сравнимы определяется условием

$$\frac{\delta H}{H_c} \simeq \frac{b_1}{\gamma^2 H_c^2} \quad (1.35)$$

Также можно отметить, что при большом удалении от критического поля закрытия спиновой щели эта модель предсказывает разные функциональные зависимости от магнитного поля для параметра порядка и энергии нижнего возбуждения (рисунок 1.26), что формально связано с выходом за пределы её применимости.

1.3.5 Дефекты в спин-щелевой системе

Другим, доступным для экспериментатора, способом воздействия на основное и возбуждённые состояния низкотемпературного парамагнетика с щелевым спектром возбуждений является нарушение идеальности решётки обменных связей при помощи контролируемого введения примесей: во многих случаях оказывается возможным вырастить изоструктурный аналог спин-щелевого парамагнетика, в котором какая-то часть магнитных ионов либо немагнитных ионов, обеспечивающих формирование обменной связи по андерсоновскому механизму “суперобменного” взаимодействия [166], оказывается заменена другими ионами (в случае замены магнитных ионов мы ограничимся здесь случаем диамагнитного разбавления, когда замещающий ион имеет спин $S = 0$). В целом сохраняя неискажённой структуру обменных связей вдали от дефекта, эти два типа введения примеси вносят разные локальные возмущения: в случае замены магнитного иона немагнитным (“site doping” в англоязычной литературе) из магнитной подсистемы “выбиваются” некоторые узлы, в результате чего некоторые обменные связи разрываются полностью, а при замене немагнитного иона, обеспечивающего формирование обменной связи, при сохранении целостности структуры обменных связей и вблизи дефекта, величина обменного ин-

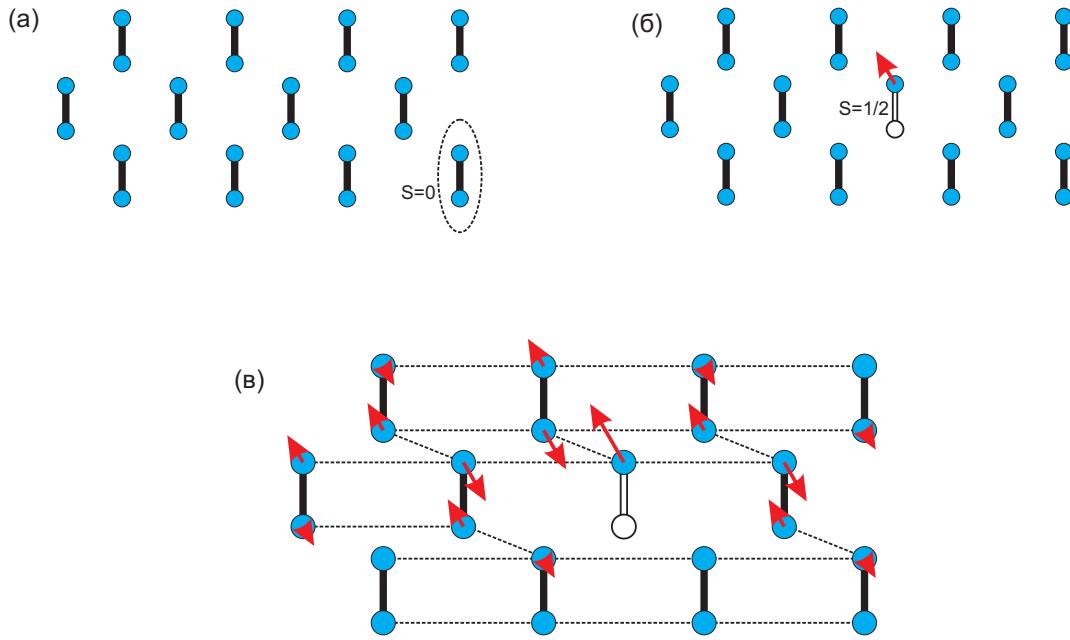


Рис. 1.27: Качественное пояснение возникновения парамагнитного центра при диамагнитном разбавлении димерной спиновой системы. (а) Несвязанные димеры в основном синглетном состоянии (б) Появление локализованного спина $S = 1/2$ при диамагнитном замещении одного иона (в) “Поляризация” димерной матрицы при учёте междимерных связей (показаны пунктиром) с образованием коллективного парамагнитного центра

теграла на “пострадавшей” связи изменяется и в кристалле возникнут случайно распределённые изменённые связи.

Оказалось, что есть несколько достаточно универсальных сценариев воздействия примесей на свойства спин-щелевого парамагнетика.

Во-первых, при введении примеси в спин-щелевом парамагнетике возникают новые парамагнитные центры. Качественно причину появления таких парамагнитных центров легко пояснить на примере системы связанных димеров (Рис. 1.27): при “выбивании” одного из магнитных ионов в димере остаётся неспаренный спин $S = 1/2$, который и будет определять низкотемпературную намагниченность образца при $T \ll \Delta$, когда все возбуждения вымерзнут. При учёте взаимодействия димеров друг с другом этот неспаренный спин будет немного поляризовать соседние димеры. Так как в обменном приближении полный спин и его проекция остаются хорошими квантовыми числами, то можно рассмотреть состояние всей системы с определённым значением S^z , в таком состоянии средняя проекция спина будет убывать по мере удаления от дефекта, на больших расстояниях это затухание будет определяться магнитной корреляционной длиной. На качественном уровне можно описать эту ситуацию, как возникновение в немагнитной при низких температурах матрице димерной спиновой системы многоспинового объекта (кластера) из антиферромагнитно-коррелированных спинов, обладающего полным спином $S = 1/2$.

Вклад таких кластеров в намагниченность образца наблюдается в эксперименте как близкий

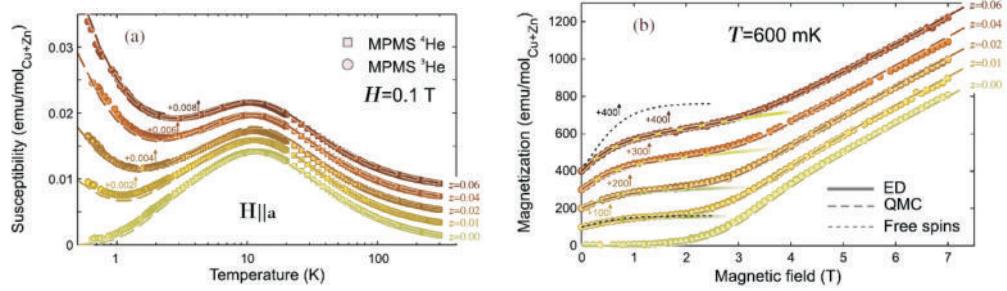


Рис. 1.28: Влияние немагнитного разбавления на магнитную восприимчивость (слева) и низкотемпературную намагниченность (справа) спиновой системы типа “спиновая лестница” $(C_5H_{12}N)_2Cu_2Br_4$ с частичным замещением ионов меди ионами цинка. Кривые для разных концентраций цинка смешены вертикально для наглядности. Из работы [158].

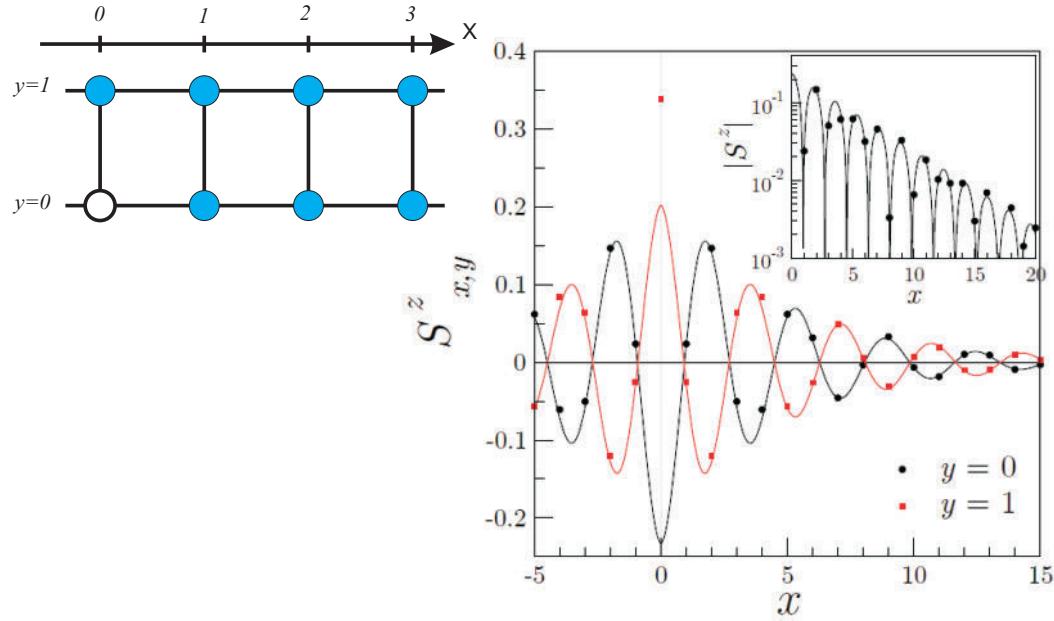


Рис. 1.29: Зависимость среднего значения спина на узле от положения узла относительно диамагнитной примеси в спиновой лестнице с одинаковыми обменными взаимодействиями на перекладинах и направляющих. На основе рисунка из работы [159].

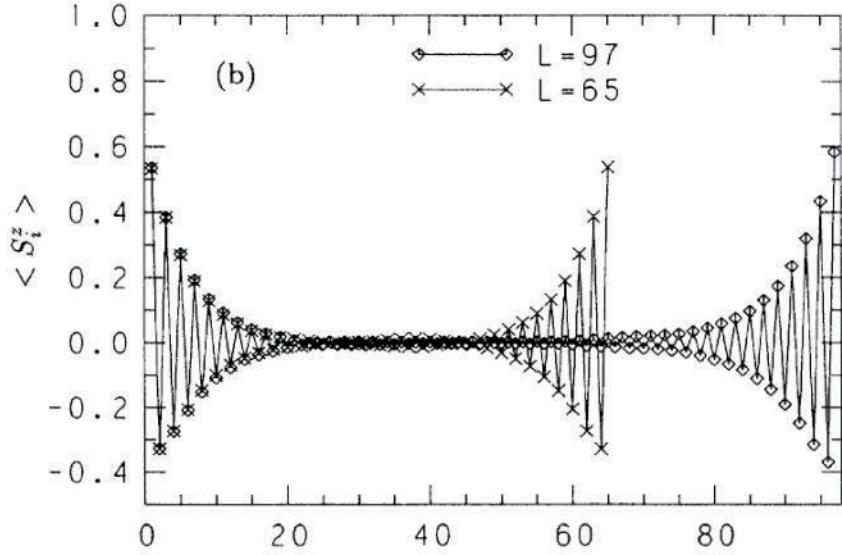


Рис. 1.30: Результат численного моделирования среднего значения спина на узле для фрагментов цепочки спинов $S = 1$ конечной длины, из работы [160]

к закону Кюри рост низкотемпературной магнитной восприимчивости или возникновение близкой к бриллюэновской функции добавки к зависимости магнитного момента от поля при низких температурах. Пример таких данных для системы типа “спиновая лестница” ВРСВ с частичным замещением магнитных ионов меди немагнитными ионами цинка показан на Рис. 1.28.

Формирование в окрестности дефекта области антиферромагнитно коррелированных спинов, обладающей полным спином, подтверждается и в численном моделировании. На Рис. 1.29 показан пример результатов вычисления среднего значения проекции спина S^z для спиновой лестницы с равными обменными интегралами на направляющих и перекладинах [159]. Для вычислений среднего бралось состояние достаточно длинного фрагмента спиновой лестницы с определённой проекцией полного спина. Видно, что в соответствии с качественными соображениями, изложенными выше, действительно “поляризуется” окрестность примесного иона и средняя проекция спина спадает экспоненциально.

Другим интересным и необычным примером формирования многоспинового парамагнитного центра является случай халдейновской цепочки спинов $S = 1$ с разрывом. Фрагмент халдейновской цепочки конечной длины имеет два низколежащих состояния* с полным спином $S = 0$ и $S = 1$, отделённых халдейновской щелью от остальных состояний [167]. Численное моделирование [160] показало, что в состояниях с определённой проекцией полного спина узлы с $\langle S_i^z \rangle \neq 0$ находятся вблизи концов фрагмента цепочки (Рис. 1.30), эффективно формируя две независимые степени свободы со спином $S = 1/2$.

Вторым явлением, часто наблюдаемым при введении примесей в низкотемпературный па-

*Разница энергий между этими состояниями экспоненциально уменьшается по мере увеличения длины фрагмента, чётность длины фрагмента определяет то, какое из состояний будет иметь меньшую энергию.

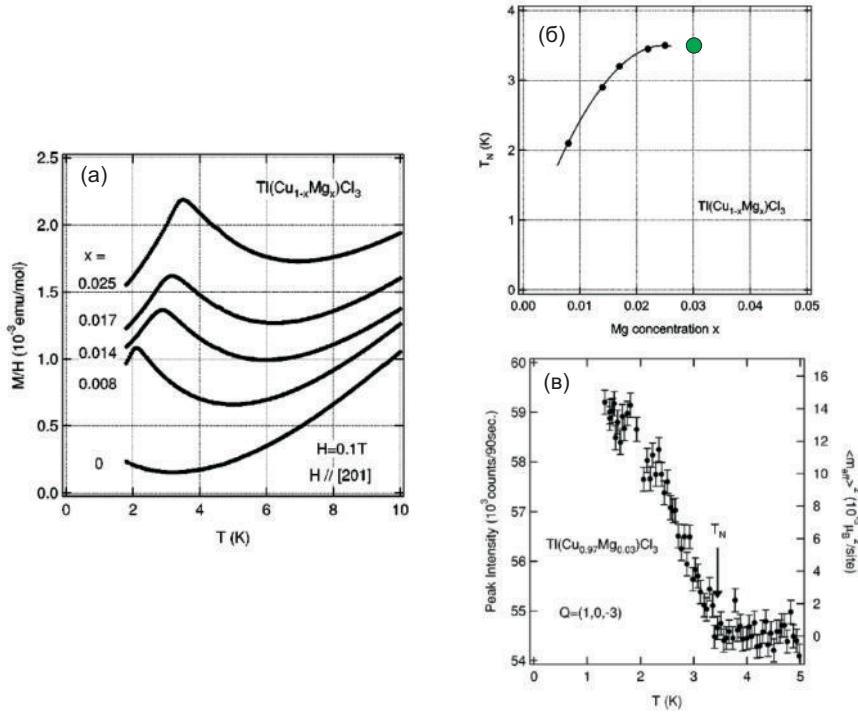


Рис. 1.31: Пример наблюдения индуцированного диамагнитным разбавлением антиферромагнитного порядка в $Tl(Cu_{1-x}Mg_x)Cl_3$. (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости для разных концентраций примеси, демонстрирующие особенность в точке Нееля. (б) Зависимость температуры Нееля от концентрации примеси, чёрные кружки — данные с панели (а), зелёный кружок — данные с панели (в). (в) Зависимость от температуры интенсивности антиферромагнитного брэгговского пика для $Tl(Cu_{1-x}Mg_x)Cl_3$ с $x = 3\%$. Рисунки из работ [161, 162].

магнетик с щелевым спектром возбуждений, является формирование индуцированного примесями антиферромагнитного порядка. Это наблюдалось, например в спин-пайерловском соединении $CuGeO_3$ при замещении как магнитных, так и немагнитных ионов [168–171], в системе связанных димеров $TlCuCl_3$ [161, 162], в халдейновском соединении $PbNi_2V_2O_8$ [172, 173] и других соединениях [174]. Возникновение дальнего магнитного порядка проявляется и в термодинамических измерениях, и как возникновение магнитного брэгговского пика в опытах по рассеянию нейтронов (см. Рис. 1.31), и в других экспериментах.

Качественно возникновение индуцированного примесями упорядочения можно объяснить двумя факторами: (i) возникающее из-за различия размера ионов искажение кристалла, так называемое химическое давление, приводит в среднем к некоторому изменению констант обменного взаимодействия, делающему щелевое состояние невыгодным; (ii) корреляции соседних спинов, зарождающееся в формирующихся вокруг примесных ионов кластерах, распространяются на макроскопическое расстояние при перекрытии крыльев кластеров. Такое перекрытие возникает либо при достаточно большой концентрации примеси, либо при достаточно низкой температуре. В некоторых случаях дальний антиферромагнитный порядок распространяется по кри-

сталлу перколяционным образом и тогда возникает микроскопическое разделение фаз [175, 176], а антиферромагнитный параметр порядка оказывается пространственно неоднородным [177].

Другим подходом к интерпретации влияния примесей на свойства спин-щелевого парамагнетика является учёт вносимых искажений обменной структуры, как некоторого случайного потенциала, действующего на триплетные возбуждения. Особенный интерес представляет поведение квазичастиц (триплонов) в таком случайному потенциале вблизи критического поля закрытия спиновой щели или поля насыщения. В чистом спин-щелевом парамагнетике триплоны являются свободно распространяющимися квазичастицами, и в критическом поле происходит фазовый переход, аналогичный бозе-конденсации триплонов. В рамках этой аналогии возникающий выше критического поля индуцированный полем антиферромагнитный порядок с единым на макроскопическом расстоянии параметром порядка эквивалентен бозе-конденсату в бозе-системе (см. раздел 1.3.2). При наличии случайного потенциала в бозе системе возникает конкуренция связанного с беспорядком механизма андерсоновской локализации частиц и связанного со свободными триплонами механизма бозе-конденсации. Это может привести к формированию стекольной фазы, называемой бозе-стеклом (“bose-glass” в англоязычной литературе): в этой фазе спектр возбуждений уже бесщелевой, но когерентного на макроскопических расстояниях бозе-конденсата (параметра порядка для индуцированного полем антиферромагнитного состояния) нет. Такие бозе-стекольные фазы не являются предметом данной работы, но они активно искались в разных материалах (см., например, обзор [163] и работы [164, 165, 178, 179]). Возможным проявлением такой фазы является возникновение на фазовой диаграмме спин-щелевого парамагнетика интервалов поля вблизи критических полей, когда процесс намагничивания парамагнетика отличается от поведения щелевой или насыщенной системы, но индуцированного полем порядка ещё нет. Пример таких наблюдений показан на Рис. 1.32.

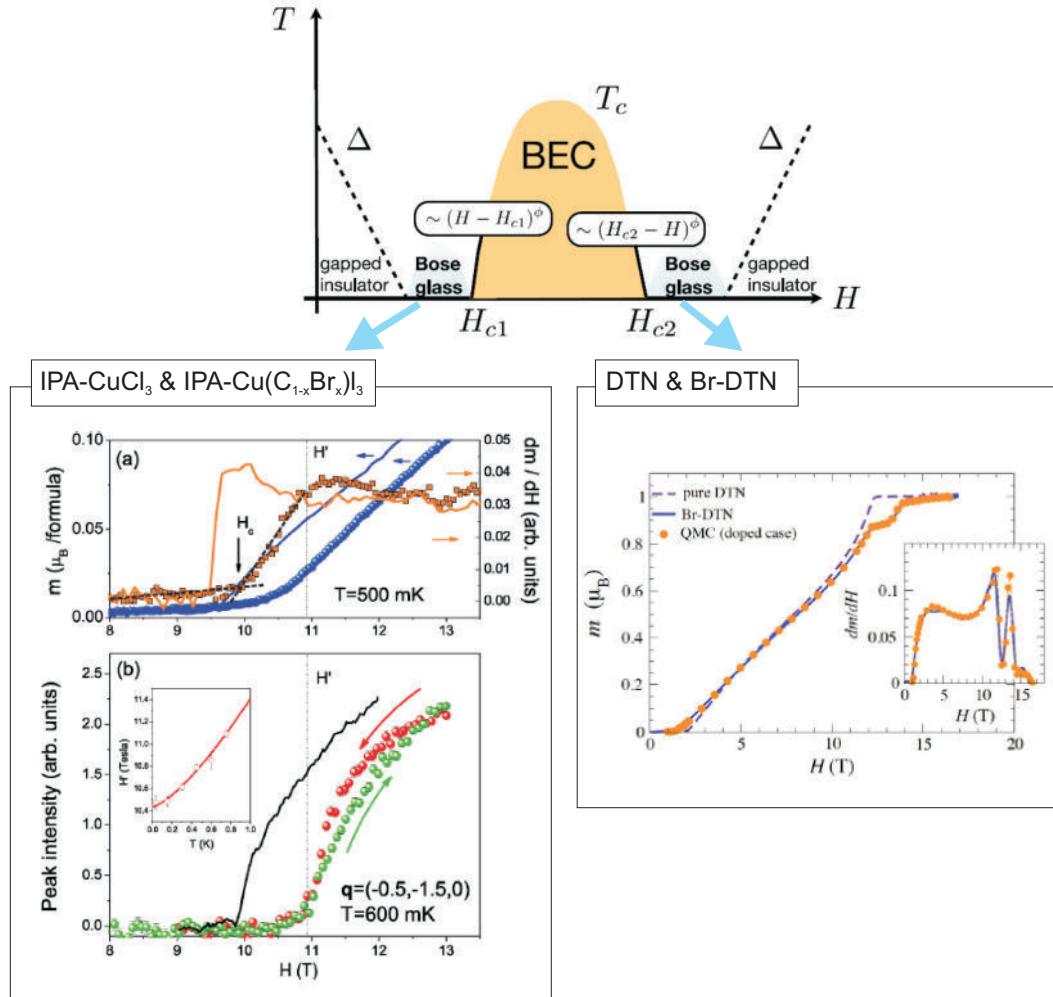


Рис. 1.32: Сверху: схема фазовой диаграммы спин-щелевого парамагнетика с указанием возможных областей появления бозе-стекольной фазы в присутствии вызванного дефектами беспорядка. Слева: Наблюдение возможного бозе-стекольного состояния вблизи нижнего критического поля в системе лестничного типа IPA-CuCl_3 с замещением 5% ионов хлора ионами брома, на верхней панели данные по намагничиванию и восприимчивости, на нижней — интенсивность магнитных брэгговских пиков. Сплошные кривые — данные для чистого IPA-CuCl_3 , символы — данные для $\text{IPA-Cu}(\text{Cl}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$. Справа: Наблюдение возможного бозе-стекольного состояния вблизи поля насыщения в цепочке спинов $S = 1$ с сильной одноионной анизотропией DTN, на вставке — дифференциальная восприимчивость. Пунктирные кривые — данные для чистого DTN ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), сплошные кривые — для $\text{Ni}(\text{Cl}_{0.92}\text{Br}_{0.08})_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, символы — моделирование методом квантового Монте-Карло. Рисунки из работ [163–165].

Часть II

Экспериментальная методика

Глава 2

Основы методики магнитно-резонансной спектроскопии

2.1 ЭПР парамагнитных ионов

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто Е.К.Завойским в 40-х годах 20 века [180–183]. Классический парамагнитный резонанс проявляется в поглощении энергии высокочастотного электромагнитного поля за счёт резонансных переходов между спиновыми подуровнями изолированных ионов или молекул. Систематическое изложение теории парамагнитного резонанса может быть, например, найдено в книге Альтшулера и Козырева [132].

Спиновые подуровни иона расщепляются при приложении магнитного поля, в простейшем случае это расщепление описывается зеемановским гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = g\mu_B H \hat{S}^z \quad (2.1)$$

где g — множитель Ланде (g -фактор). При совпадении энергии кванта переменного поля с расщеплением подуровней $\hbar\omega = g\mu_B H$ возможно резонансное поглощение. Интенсивность этого поглощения при переходе между спиновыми подуровнями $|a\rangle$ и $|b\rangle$, в соответствии с “золотым правилом Ферми”, пропорциональна $|\langle a | (\mathbf{h}\hat{S}) | b \rangle|^2$, здесь \mathbf{h} — амплитуда высокочастотного магнитного поля. В частности, это правило отбора запрещает переход между разными спиновыми мультиплетами, а для традиционной поперечной поляризации высокочастотного поля превращается в условие $\Delta S^z = \pm 1$.

Поглощаемая образцом мощность связана с мнимой частью высокочастотной магнитной восприимчивости:

$$P_{abs}(\omega, H) \propto \omega h^2 \chi''(\omega, H) \quad (2.2)$$

В соответствии с теоремой Крамерса-Кронига [184], высокочастотная восприимчивость свя-

зана со статической восприимчивостью :

$$\chi(0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.3)$$

где интеграл берется в смысле главного значения. Для узких линий магнитного резонанса (ширина которых много меньше резонансной частоты) это условие превращается в $\chi(0) \propto \int_0^\infty \chi''(\omega) d\omega \propto \int_0^\infty \chi''(H) dH$, то есть интегральная интенсивность поглощения непосредственно связана со статической восприимчивостью*, что позволяет получать *количественные* результаты о концентрации парамагнитных центров в образце.

Таким образом, ЭПР спектроскопия даже при изучении простых парамагнетиков позволяет различать парамагнитные центры с различным значением g -фактора, а также количественно определять количество таких центров.

При изучении магнитных ионов в кристалле, эти ионы находятся под воздействием неоднородных электрических полей своих соседей (т.н. кристаллическое поле), что совместно с действием спин-орбитального взаимодействия приводит к появлению важного для ионов с $S \geq 1$ эффекта одноионной анизотропии [132]. В простейшем аксиальном случае эффект одноионной анизотропии описывается добавлением к спиновому гамильтониану парамагнитного иона слагаемого

$$\hat{\mathcal{H}}_{CF} = D \left(\hat{S}^z \right)^2. \quad (2.4)$$

Для интерпретации дальнейших результатов рассмотрим случай иона с $S = 1$ подробнее (см. рис. 2.1). В нулевом магнитном поле возникает расщепление спиновых подуровней: подуровни с $S^z = \pm 1$ будут иметь энергию D , а подуровень с $S^z = 0$ — энергию равную 0. В результате, при поле приложенном вдоль оси z и, для определённости, $D > 0$ разрешённые переходы с поглощением кванта $\hbar\omega$ ($\hbar\omega > D$) будут наблюдаться в полях $(\hbar\omega + D)/(g\mu_B)$ и $(\hbar\omega - D)/(g\mu_B)$, соответственно. При произвольной ориентации поля зависимость энергии спинового подуровня от поля будет нелинейной (для спина $S = 1$ требует в общем случае решения кубического уравнения)[†] [132].

В большом поле ($g\mu_B H \gg D$) направление магнитного поля становится осью квантования и учёт одноионной анизотропии в первом порядке теории возмущений приводит к значениям полей резонансного поглощения

*Точнее, эта связь для восприимчивостей справедлива, если парамагнетик находится вдали от насыщения. В более общем случае вычисляемая далее интегральная интенсивность сигнала ЭПР будет пропорциональна статической намагниченности образца

[†]Для $\mathbf{H} \perp z$ и $D > 0$ энергии спиновых подуровней в поле равны [132]: $E_1/D = \left(1 + \sqrt{1 + 4(g\mu_B H/D)^2} \right)/2$, $E_2 = D$, $E_3/D = \left(1 - \sqrt{1 + 4(g\mu_B H/D)^2} \right)/2$.

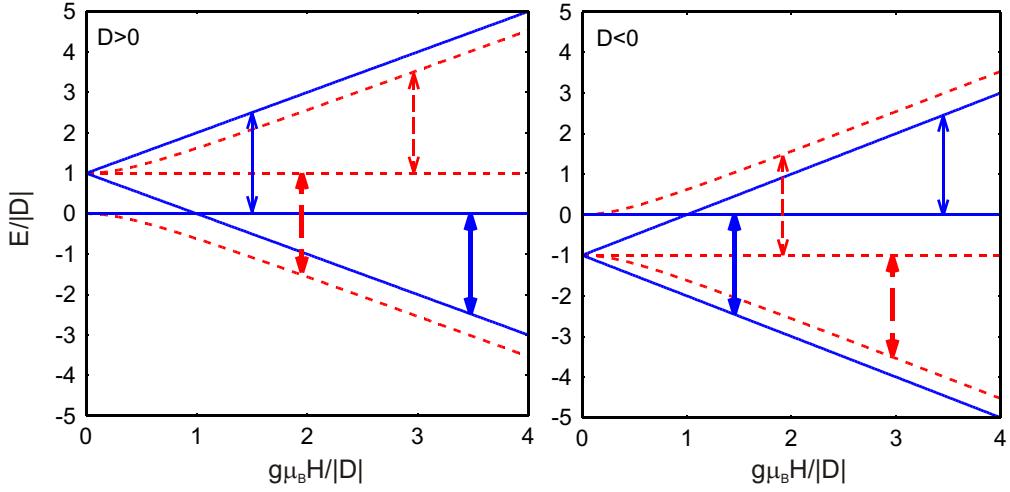


Рис. 2.1: Схема расщепления подуровней спина $S = 1$ в аксиальном кристаллическом поле (2.4) в присутствии магнитного поля. Слева: случай $D > 0$ (анизотропия типа “лёгкая плоскость”), справа: случай $D < 0$ (анизотропия типа “лёгкая ось”). Сплошные кривые — поле приложено параллельно к оси анизотропии, пунктирные кривые — поле приложено перпендикулярно к оси анизотропии. Вертикальные стрелки показывают поля “разрешённых” переходов между подуровнями (длины всех стрелок одинаковы), “двухквантовые” переходы не показаны. Более толстые стрелки соответствуют переходам с нижнего подуровня, дающим более интенсивную компоненту тонкой структуры спектра ЭПР при низких температурах.

$$\hbar\omega = g\mu_B H \pm \frac{D}{2} [3 \cos^2 \xi - 1] = g\mu_B H \pm D_{eff} \quad (2.5)$$

где ξ — угол между полем и осью z . Здесь важно отметить, что при $\xi = 0$ и $\xi = \pi/2$ различается знак эффективной константы анизотропии $D_{eff} = D [3 \cos^2 \xi - 1]$, а величина наблюдаемого расщепления спектра магнитного резонанса зависит от ориентации поля.

Также возможен “двуихквантовый” переход между подуровнями с $S^z = -1$ и $S^z = 1$. Соответствующее резонансное поле в аксиальном случае определяется уравнением

$$\hbar\omega = 2g\mu_B H \quad (2.6)$$

и оказывается равно примерно половине поля “обычного” парамагнитного резонанса. В строго аксиальном случае этот переход запрещён для всех поляризаций высокочастотного поля, он становится заметным при небольшом отклонении поля от оси анизотропии. Также этот переход становится разрешенным для продольной поляризации высокочастотного магнитного поля при учёте анизотропии в плоскости XY , описываемой добавкой к гамильтониану (2.4) вида $E \left[(\hat{S}^x)^2 - (\hat{S}^y)^2 \right]$.

Таким образом, наблюдение сигнала резонансного поглощения в поле, близком к половине поля парамагнитного резонанса, и расщепление на две компоненты (тонкая структура) основной линии ЭПР является типичным признаком присутствия парамагнитных объектов со спи-

ном $S = 1$. Величина константы анизотропии может быть определена по величине расщепления тонкой структуры. В низкотемпературном ЭПР эксперименте различная заселённость спиновых подуровней приводит к заметному разлинию интенсивности компонент тонкой структуры, позволяющей определить и знак константы анизотропии: для $D > 0$ при $\mathbf{H} \parallel z$ более интенсивна правая компонента, а при $\mathbf{H} \perp z$ — левая, в то время как для $D < 0$ наблюдается обратное соотношение интенсивностей (рис. 2.1).

2.2 Спиновая релаксация и ширина линии ЭПР

Ширина линии парамагнитного резонанса также является информативной характеристикой парамагнетика. Ширина линии определяет время релаксации спиновой прецессии и может быть связана с различными взаимодействиями между магнитными ионами, а в случае коррелированных или спин-жидкостных состояний — со временем жизни квазичастиц.

В парамагнетиках при высоких температурах $T \gg g\mu_B H, J$ (здесь J — типичная величина обменного интеграла) существует развитая теория моментов ван Флека [132, 185], позволяющая связать наблюдаемую ширину линии с анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями. В результате получаются [186, 187] выражения для второго и четвёртого моментов линии поглощения*, рассчитанных относительно центра линии ω_0 :

$$M_2^{(0)} = \frac{\langle [\hat{\mathcal{H}}_{anis}, \hat{S}^+][\hat{S}^-, \hat{\mathcal{H}}_{anis}] \rangle}{\hbar^2 \langle \hat{S}^+ \hat{S}^- \rangle} \quad (2.7)$$

$$M_4^{(0)} = \frac{\langle [\hat{\mathcal{H}}_{ex}, [\hat{\mathcal{H}}_{anis}, \hat{S}^+]] [[\hat{S}^-, \hat{\mathcal{H}}_{anis}], \hat{\mathcal{H}}_{ex}] \rangle}{\hbar^4 \langle \hat{S}^+ \hat{S}^- \rangle} \quad (2.8)$$

здесь $\hat{\mathcal{H}}_{ex}$ описывает обменную часть гамильтониана, $\hat{\mathcal{H}}_{anis}$ — анизотропную (некоммутирующую с оператором проекции спина) часть гамильтониана.

Обменное взаимодействие между парамагнитными спинами на решётке проявляется в виде так называемого обменного сужения линии магнитного резонанса [188, 189]. Можно показать методами теории моментов, что в отсутствие обменного взаимодействия ожидается гауссова форма линии поглощения, а в присутствии обменного взаимодействия центральная часть линии поглощения должна иметь лоренцеву форму. Тогда оказывается возможным выразить ширину лоренцевой линии через комбинацию второго и четвёртого моментов (2.7), (2.8):

$$\Delta H = C \left(\frac{\left(M_2^{(0)} \right)^3}{M_4^{(0)}} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

* $M_n^{(0)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^n \chi''_{+-}(\omega) d\omega$

здесь коэффициент $C \simeq 1$ несущественно зависит от модели, учитывающей обрезание крыльев лоренцевой линии* [186]. Грубой оценкой ширины обменно суженной линии в высокотемпературном пределе является

$$g\mu_B\Delta H \simeq \frac{M_2^{(0)}}{J} \simeq \frac{A^2}{J} \quad (2.10)$$

здесь A — характерная величина определяющего ширину линии анизотропного спин-спинового взаимодействия (обычно, взаимодействия Дзялошинского-Мории или анизотропного симметричного взаимодействия), а J — характерное значение обменного интеграла. Так как взаимодействие Дзялошинского-Мории, анизотропное симметричное взаимодействие и анизотропия g -фактора связаны со спин-орбитальным взаимодействием, их величины обычно связаны оценками $D/J \sim \Delta g/g$ и $G/J \sim (\Delta g/g)^2$ [132].

Таким образом, формализм теории моментов в принципе позволяет связать значения ширины линии магнитного резонанса с имеющимися в парамагнетике анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями. Эти вычисления удобнее всего проводить в высокотемпературном пределе, однако возможно и получение нескольких первых членов разложения по $(1/T)$, описывающих температурную зависимость ширины линии ЭПР при $T \gg J$ [186, 190].

Спецификой низкотемпературных парамагнетиков является сохранение парамагнитного состояния до температур $T \ll J$. Формирующиеся при этом ближние спиновые корреляции влияют на время спиновой релаксации, однако компактного общего описания температурной зависимости ширины линии ЭПР в таком режиме нет. Для некоторых одномерных и квазиодномерных систем в работах Ошикавы и Аффлека [191, 192] и Фуруя и Сато [193] теоретико-полевыми методами были получены результаты для температурной зависимости ширины линии парамагнитного резонанса в низкотемпературном спин-жидкостном режиме, а также для сдвига резонансной частоты от высокотемпературного значения.

2.3 Обменное сужение многокомпонентного спектра ЭПР

Ещё одним проявлением влияния обменного взаимодействия на форму спектра ЭПР является эффект “обменного сужения”, когда из нескольких компонент исходного (до учёта обменного взаимодействия) спектра ЭПР формируется однокомпонентный спектр магнитного резонанса. Удобным подходом для анализа этого эффекта является статистическая интерпретация [188], рассматривающая действие обменного взаимодействия как случайные переключения между режимами спиновой прецессии с различными собственными частотами. Эти “обменные перебросы”

*Так как из-за степенного спадания на крыльях моменты высокого порядка (начиная с 4-го) для лоренцевой линии формально не определены, обычно вводится некоторый параметр обрезания C , такой что при $|\omega - \omega_0| > C$ высокочастотная восприимчивость полагается либо спадающей по более быстрому экспоненциальному закону, либо вовсе сразу зануляется.

характеризуются частотой $\omega_{ex} \simeq J/\hbar$. Рассмотрим коротко, к чему приведут такие случайные процессы.

Предположим, что без учёта обменного взаимодействия у исследуемой системы имеется две равновероятных собственных частоты спиновой прецессии $\omega_0 \pm \delta\omega^{(0)}$. Предположим теперь, что к этой системе приложено переменное поле на средней частоте ω_0 . Эта частота не совпадает ни с одной из собственных частот, поэтому фаза прецессии магнитного момента будет со временем отстраиваться (опережать или отставать) от фазы колебаний переменного поля. За характерное время между перебросами $\tau = 1/\omega_{ex}$ этот набег фазы составит $\pm\delta\omega^{(0)}\tau$. Эффективная связь между вынуждающим прецессию полем и прецессирующим спином пропадёт, если суммарный набег фазы окажется порядка одного радиана. Если перебросы происходят часто ($\delta\omega^{(0)}\tau \ll 1$), то, аналогично задаче о случайных блужданиях, потребуется большое количество процессов переброса, в среднем друг друга компенсирующих: полное время, за которое такое рассогласование вынуждающей силы и отклика будет достигнуто, равно $\Delta t \simeq \tau \times \left(\frac{1}{\delta\omega^{(0)}\tau}\right)^2$. Это время есть ни что иное как обратная ширина линии магнитного резонанса с учётом эффекта обменных перебросов, что даёт повторяющую результат (2.10) оценку:

$$\Delta\omega \simeq \frac{(\delta\omega^{(0)})^2}{\omega_{ex}} \quad (2.11)$$

Одна суженная линия магнитного резонанса вместо двух затравочных линий наблюдается при $\omega_{ex} \geq \delta\omega^{(0)}$, а при меньшей обменной частоте будет наблюдаться две линии поглощения. Переход между разрешенным многокомпонентным спектром ЭПР и одной обменно-суженной линией может наблюдаться, например, если обменная частота зависит от температуры [194].

В простейшем случае обменного сужения двухкомпонентного спектра с компонентами равной интенсивности с собственными частотами $\omega_{1,2} = \omega_0 \pm \delta\omega^{(0)}$ и нулевой собственной шириной линии каждой компоненты, для положения и ширины компонент результирующего спектра ЭПР есть известный результат [188]:

При $\omega_{ex} > \delta\omega^{(0)}$ наблюдается одна несмещённая линия ЭПР с шириной по частоте

$$\Delta\omega = \omega_{ex} \left(1 - \sqrt{1 - (\delta/\omega_{ex})^2} \right) \quad (2.12)$$

При $\omega_{ex} < \delta\omega^{(0)}$ наблюдаются две разрешённые компоненты со сдвигом относительно центра масс спектра

$$\omega_{1,2} - \omega_0 = \pm \sqrt{(\delta\omega^{(0)})^2 - \omega_{ex}^2} \quad (2.13)$$

и шириной по частоте

$$\Delta\omega = \omega_{ex}. \quad (2.14)$$

2.4 Антиферромагнитный резонанс

В трёхмерных упорядоченных антиферромагнетиках магнитный резонанс принципиально отличается от парамагнитного резонанса изолированных спинов — вместо изменения состояния индивидуального спина при поглощении кванта электромагнитного излучения возбуждаются коллективные колебания спинов, называемые также спиновыми волнами. Впервые сигнал резонансного поглощения в антиферромагнетике (антиферромагнитного резонанса) наблюдался в 50-х годах XX века в работах Н.Пулиса и др. [195, 196].

Существует несколько подходов к описанию магнитного резонанса в антиферромагнетиках. Самым простым является приближение молекулярного поля и модель подрешёток. Эта модель разбивает антиферромагнетик на систему связанных подрешеток и рассматривает собственные колебания этих подрешеток в создаваемых ими эффективных полях. Этот подход впервые был применен Киттелем [197, 198], развит Нагомией, Иосидой и Кубо [199], его применение к различным антиферромагнетикам подробно рассмотрено в книгах Гуревича [200] и Турова [201]. Квантовое рассмотрение использует преобразование Холштейна-Примакова для перехода от спинового гамильтониана к задаче о газе свободных квазичастиц (см., например, [202]). Однако с учётом общей квантовомеханической проблемы поиска основного состояния антиферромагнетика этот подход также требует разбиения антиферромагнетика на подрешетки, соответствующие реальному магнитному порядку в данном магнетике. Теория спиновых волн, основанная на преобразовании Холштейна-Примакова, может быть формализована для вычислений на компьютере, как это, например, сделано в распространённом пакете SpinW [203, 204]. Наконец, имеется гидродинамический или макроскопический подход к описанию длинноволновых собственных колебаний антиферромагнетика, развитый в работе Андреева и Марченко [205]. Последняя теория не использует приближения о разбиении на подрешётки, но ограничена в применении только малыми полями.

Эти подходы дают схожие результаты, различаясь по удобству применения и зависимости от модельных приближений. Модель молекулярного поля использует искусственное приближение о разбиении на подрешетки при вычислении законов прецессии спина, но при этом в рамках этой модели не возникает ограничений по малости магнитного поля и можно рассматривать также и высокочастотные “оптические” колебания подрешёток друг относительно друга. Также модель молекулярного поля может быть записана при конечной температуре путём учёта температурной зависимости антиферромагнитного параметра порядка (длины упорядоченной компоненты спина) и магнитных восприимчивостей. Спин-волновая теория на основе преобразований Холштейна-Примакова принципиально ограничена только самыми низкими температурами и использует конкретные представления о микроскопических взаимодействиях между спинами для учёта их влияния на спектр спиновых волн. Макроскопический подход Андреева и Марченко позволяет описывать сложные магнитные структуры (в том числе неколлинеарные), но он разработан для $T = 0$ и для достаточно малых полей. Для интерпретации некоторых

результатов данной работы понадобится два частных результата, в которых все эти подходы сходятся.

Во-первых, для коллинеарного (двухподрешёточного) антиферромагнетика с анизотропией легкоосного типа при поле, приложенном перпендикулярно к оси анизотропии в полях много меньше поля насыщения имеется две моды антиферромагнитного резонанса с собственными частотами:

$$\omega_1 = \sqrt{(\gamma H)^2 + \Delta_a^2} \quad (2.15)$$

$$\omega_2 = \Delta_a \quad (2.16)$$

здесь γ — гиromагнитное отношение, а Δ_a — связанная с анизотропией щель в магнонном спектре. Щель Δ_a иногда параметризуется через характерное обменное поле H_E и поле анизотропии H_A [200, 201] $\Delta_a = \gamma\sqrt{2H_E H_a}$. В рамках модели молекулярного поля щель Δ_a прямо пропорциональна намагниченности подрешётки. Колебания намагниченности в этих модах антиферромагнитного резонанса устроены так, что для колебаний с зависящей от поля частотой собственных колебаний имеются колебания полной намагниченности образца перпендикулярно к приложенному полю, а для не зависящей от поля моды колебаний полной намагниченности нет. Таким образом, мода ω_1 эффективно возбуждается в условиях обычного эксперимента по магнитно-резонансной спектроскопии, а мода ω_2 может возбуждаться только за счёт отклонения магнитного поля от симметричных ориентаций или каких-то слабых неоднородностей образца.

Во-вторых, для неколлинеарных антиферромагнетиков существует не две, а три низкочастотные моды магнитного резонанса [205, 206]. Собственные частоты антиферромагнитного резонанса для случая геликоидального упорядочения в рамках гидродинамической теории [205] были получены в работах [207–209]. Магнитные свойства геликоидального антиферромагнетика характеризуются значениями магнитной восприимчивости $\chi_{||}$ и χ_{\perp} для поля приложенного вдоль вектора нормали к плоскости спиновой структуры и перпендикулярно к вектору нормали, соответственно. При условии $\chi_{\perp} < \chi_{||}$ в больших полях плоскость спиновой структуры выстраивается перпендикулярно ко внешнему полю. При этом одна из частот антиферромагнитного резонанса равна нулю (для геликоидально-упорядоченной структуры нулевая частота собственных колебаний соответствует тому, что энергия спиновой системы не изменяется при произвольном смещении фазы спирали), а две другие частоты имеют линейную асимптотику

$$\omega = \begin{cases} \gamma H \\ \frac{\chi_{||} - \chi_{\perp}}{\chi_{\perp}} \gamma H \end{cases} \quad (2.17)$$

Таким образом, одна из ненулевых мод антиферромагнитного резонанса в геликоидальном антиферромагнетике имеет лармировскую асимптотику, а вторая — характерную линейную асимптотику с наклоном отличным от γH .

Глава 3

Особенности магнитно-резонансной спектроскопии спин-щелевых парамагнетиков

3.1 Спектр ЭПР триплетных возбуждений при $T \lesssim \Delta$

Из-за наличия щели в спектре возбуждений, при низких температурах концентрация триплетных возбуждений в спин-щелевом парамагнетике мала и их можно описать как газ слабо взаимодействующих квазичастиц с хорошо определённым спектром. В магнитном поле происходит расщепление спиновых подуровней триплетных возбуждений и становятся возможными резонансные переходы между ними, см. рис.3.1. Для этих переходов действуют обычные правила отбора по изменению проекции спина: для традиционной поляризации высокочастотного поля перпендикулярно к постоянному магнитному полю в обменном приближении разрешенными являются только переходы с $\Delta S_z = \pm 1$. При этом ЭПР-активными являются возбуждения по всему спектру (для всех значений волнового вектора): однородное на размерах образца переменное магнитное поле переводит уже имеющееся возбуждение на другую ветвь спектра с тем же волновым вектором.

Интегральная интенсивность сигнала ЭПР триплетных возбуждений пропорциональна статической намагниченности, что для спин-щелевого парамагнетика даёт при низких температурах (см. (1.2)):

$$I \propto \chi(T) \propto T^{D/2-1} e^{-\Delta/T}, \quad (3.1)$$

здесь D — пространственная размерность спин-щелевой системы. Экспоненциальное вымерзание интенсивности сигнала ЭПР при низких температурах может потребовать использования образца большого размера для надежного наблюдения сигнала магнитного резонанса.

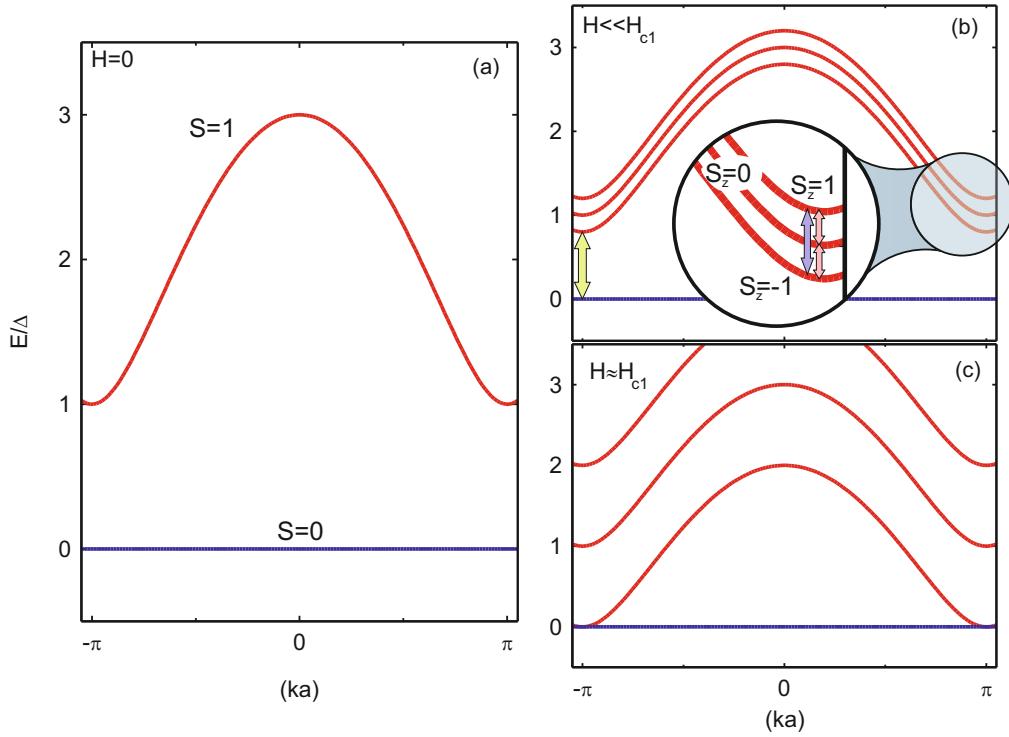


Рис. 3.1: Схема спектра элементарных возбуждений в спин-щелевом парамагнетике без учёта анизотропных взаимодействий. (а) В нулевом поле (б) В поле $H \ll H_{c1}$ (в области применения теории возмущений). Показаны возможные переходы между подуровнями триплетных возбуждений с $\Delta q = 0$, $\Delta S_z = 1$ и $\Delta S_z = 2$, а также возможный в некоторых случаях синглет-триплетный переход при $ka = \pi$. (с) Вблизи поля H_{c1} .

Анизотропные взаимодействия приводят к появлению эффективной анизотропии для триплетных возбуждений (1.15), которая приводит к расщеплению триплетных подуровней уже в нулевом поле и к расщеплению линии магнитного резонанса на две компоненты (появлению тонкой структуры спектра ЭПР) (2.5). Величина расщепления спиновых подуровней в нулевом поле может зависеть от волнового вектора возбуждений (см. рис. 1.23, 1.24). При $T \ll \Delta$ основной вклад в наблюдаемый сигнал магнитного резонанса триплетных возбуждений даёт дно спектра возбуждений, что позволяет определять эффективные параметры анизотропии на дне спектра, при нагреве усреднение параметров анизотропии по заселённой части спектра может привести к зависимости наблюдаемых параметров анизотропии от температуры.

В то же время, экспоненциальное вымерзание интенсивности резонансного поглощения при охлаждении может препятствовать наблюдению сигнала резонансного поглощения в низкотемпературном режиме. Также точному определению параметров эффективной анизотропии может препятствовать эффект обменного сужения (раздел 2.3): при нагреве растёт концентрация триплетных возбуждений и взаимодействие между ними может привести к объединению тонкой структуры спектра триплетных возбуждений в единую моду магнитного резонанса на усред-

нённой частоте.

Анизотропные взаимодействия также приводят к тому, что становится слабо разрешенным переход с $\Delta S_z = 2$ (2.6), для которого резонансное поле примерно в два раза меньше поля обычного магнитного резонанса. Его интенсивность также экспоненциально вымерзает при охлаждении. Хотя интенсивность этой компоненты спектра поглощения дополнительно ослаблена правилами отбора, её наблюдение облегчается большим отличием резонансного поля от поля “обычного” ЭПР, вблизи которого часто находятся сигналы поглощения от примесей и дефектов. Наблюдение такой компоненты спектра поглощения является прямым доказательством того, что спин возбуждения равен единице.

3.2 Синглет-триплетные переходы

В обменном приближении основное и возбуждённые состояния спин-щелевого парамагнетика имеют разный полный спин и правила отбора запрещают переходы между разными спиновыми мультиплетами. Анизотропные взаимодействия могут разрешить ЭПР-переходы между состояниями с $S = 0$ и $S = 1$ (Рис. 3.1), в обменном приближении частоты таких переходов

$$\hbar\omega_{ST} = \begin{cases} \Delta + g\mu_B H \\ \Delta \\ \Delta - g\mu_B H \end{cases} \quad (3.2)$$

Такие переходы, действительно, иногда наблюдаются (например, [150, 210]). Наблюдение синглет-триплетных переходов позволяет прослеживать зависимость энергии триплетного подуровня от магнитного поля вплоть до поля закрытия спиновой щели H_{c1} . Высокое разрешение методики спектроскопии магнитного резонанса позволяет в этом случае определить величину щели в спектре с высокой точностью.

Требования к микроскопическим взаимодействиям, разрешающим синглет-триплетные взаимодействия, оказываются достаточно жёсткими. Разная пространственная чётность синглетного и триплетного состояний требует обязательного присутствия антисимметричного по перестановке спинов взаимодействия (например, взаимодействия Дзялошинского-Мории) для смешивания этих состояний.

Кроме того, правила отбора по волновому вектору разрешают такие переходы только в конкретные точки спектра возбуждений, соответствующие значениям волнового вектора, присутствующим в основном состоянии. В обменном приближении синглетное основное состояние пространственно однородно, поэтому для наблюдения синглет-триплетных переходов в отличных от $k = 0$ точках k -пространства смешивающее синглетное и триплетное состояние взаимодействие должно иметь ещё и соответствующую пространственную модуляцию (например, содержать знакопеременную компоненту).

3.3 Антиферромагнитный резонанс в индуцированной полем упорядоченной фазе

В поле H_{c1} при достаточно низкой температуре может возникать индуцированный полем антиферромагнитный порядок. В эксперименте по ЭПР-спектроскопии при наступлении индуцированного антиферромагнитного упорядочения при $H_{c1} < H < H_{c2}$ может наблюдаться специфическая низкочастотная мода антиферромагнитного резонанса [150, 211, 212], частота которой растёт из нуля выше H_{c1} . Систематическое описание этой моды возможно в рамках гидродинамической модели [7] (см. 1.3.4).

Можно дать качественную интерпретацию возникновения такой моды магнитного резонанса. Если антиферромагнитный параметр порядка уже достаточно сильно развился, то можно ожидать, что коллективные колебания спинов будут устроены похоже с обычными антиферромагнетиками. Частоты магнитного резонанса двухподрешёточного антиферромагнетика хорошо известны [199, 200]: у такого антиферромагнетика есть две моды поперечных колебаний, одна из которых (см. (2.15)) в полях $\sqrt{H_A H_E} \ll H \ll H_E$ близка к асимптотике γH и оказывается высокочастотной в полях $H > H_{c1}$, а другая (см. (2.16)) имеет горизонтальную низкочастотную асимптотику $f \sim \sqrt{H_A H_E}$ и анизотропна [213]. В рамках традиционной модели молекулярного поля и поле анизотропии H_A , и характерное обменное поле H_E пропорциональны намагниченности подрешетки.

Наблюдаемую низкочастотную моду магнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе спин-щелевого парамагнетика можно качественно связать с этой, не зависящей от поля в обычных антиферромагнетиках модой колебаний. Зависимость антиферромагнитного параметра порядка (намагниченности подрешетки) от поля при $H > H_{c1}$ приводит к зависимости частоты этой моды колебаний от поля. Это даёт качественное понимание и возникновению анизотропии в частоте этой моды колебаний, и связи её частоты с величиной антиферромагнитного параметра порядка.

3.4 Процессы спиновой релаксации

В спин-щелевых парамагнетиках при изменении температуры меняется подход к описанию спиновой динамики: при $T \ll \Delta$ имеется разреженный газ возбуждений, с ростом температуры приобретает важность взаимодействие возбуждений друг с другом, при $\Delta \lesssim T \lesssim \Theta_{CW}$ уже нельзя говорить о хорошо определённом щелевом спектре возбуждений и система является парамагнетиком с сильными спиновыми корреляциями, наконец, при $T \gg \Theta_{CW}$ достигается обычный парамагнитный предел слабо коррелированных спинов. Спиновая релаксация, определяющая ширину линии ЭПР, также описывается по-разному в этих режимах.

При высоких температурах $T \gg \Theta_{CW}$ ширина линии ЭПР может быть описана в рамках

традиционного формализма моментов ван Флека (см., например, [132]). Анализ угловых зависимостей ширины линии позволяет определить параметры анизотропных взаимодействий, отвечающих за спиновую релаксацию. При понижении температуры на скорости релаксации начинают сказываться формирующиеся ближние корреляции. Связанные с этим поправки к ширине линии могут быть вычислены в рамках высокотемпературного разложения [186, 190].

Применительно к низкоразмерным системам была разработана теория Ошикавы и Аффлека [191], применимая для спиновых цепочек при температурах $T \lesssim \Theta_{CW}$, а в работе [193] была рассмотрена задача о температурной зависимости ширины линии в спиновой лестнице в присутствии симметричного анизотропного спин-спинового взаимодействия и вдоль направляющих спиновых лестниц, и на межцепочных связях спиновой лестницы. Ширина линии ЭПР по-прежнему определяется анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, однако взаимодействия разного типа и взаимодействия на разных обменных связях (внутрицепочных или межцепочных) приводят к существенно разным температурным зависимостям ширины линии:

- анизотропное симметричное *внутрицепочечное* взаимодействие $\delta \sum \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z$ даёт вклад в ширину линии ЭПР $\Delta H \propto (\frac{\delta}{J})^2 T$ (с точностью до логарифмических поправок, см. формулы (6.44) и (4.46) в [191]);
- *внутрицепочечное* знакопеременное взаимодействие Дзялошинского-Мории $\sum (-1)^i \mathbf{D} [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_{i+1}]$ или наличие знакопеременной компоненты g -тензора $\sum \mu_B \mathbf{H} [\tilde{g}_u + (-1)^i \tilde{g}_{st}] \hat{\mathbf{S}}_S$ сводятся к эффективному поперечному знакопеременному полю абсолютной величиной $h_{st} \simeq DH/J$ или $g_{st}H$ и дают вклад в ширину линии ЭПР $\Delta H \propto J h_{st}^2 / T^2$ (с точностью до логарифмических поправок, см. формулу (8.9) в [191]);
- *межцепочечное* анизотропное симметричное взаимодействие $\delta_\perp \sum \hat{S}_{a,i}^z \hat{S}_{b,i}^z$ даёт вклад в ширину линии ЭПР $\Delta H \propto \frac{1}{T}$ (см. таблицу I в [193]).

При температурах $T < \Delta$ возникает специфичный для спин-щелевых систем режим спиновой релаксации: происходит переход к пределу идеального газа триплетных квазичастиц (триплонов) с увеличением времени жизни квазичастиц и уменьшением ширины линии ЭПР. Если ширина линии определяется взаимодействием триплонов друг с другом, то вероятность такого взаимодействия должна быть пропорциональна $\rho^{(n-1)}$, где $\rho \propto e^{-\Delta/T}$ — концентрация триплетных возбуждений, а n — число квазичастиц, которое должно одновременно провзаимодействовать для эффективной релаксации. Так как интегральная интенсивность низкотемпературного сигнала ЭПР I пропорциональна концентрации триплетных квазичастиц, то появление такого режима релаксации может быть установлено по появлению линейной зависимости логарифма ширины линии и от логарифма интенсивности:

$$\ln \Delta H = (n - 1) \ln I + \text{const} \quad (3.3)$$

Если при понижении температуры начинает разрешаться тонкая структура спектра ЭПР, то может возникать дополнительный максимум на температурной зависимости ширины линии, связанный с переходом от режима обменно-суженной линии с неразрешённой тонкой структурой к линии с разрешённой тонкой структурой [194] (см. раздел 2.3).

Глава 4

Описание экспериментальной установки

Большая часть представленных в работе измерений была выполнена на многочастотных спектрометрах магнитного резонанса в Институте физических проблем им. П.Л.Капицы РАН. Схема типичной измерительной части такого спектрометра представлена на рисунке 4.1. Образец помещался в многомодовый СВЧ-резонатор, соединённый волноводами с генератором и квадратичным детектором (постоянное напряжение на детекторе пропорционально падающей на него мощности). Резонатор с образцом помещался в центр сверхпроводящего соленоида. Для удобства детектирования СВЧ-генератор амплитудно модулировался меандром с частотой около 1 кГц, после чего сигнал с детектора на частоте модуляции принимался синхронным детектором. Для удобства настройки дополнительно использовалась небольшая частотная модуляция СВЧ-генератора в пределах полосы пропускания резонатора[†]. В ходе эксперимента медленно изменяется создаваемое сверхпроводящим соленоидом магнитное поле и записывается зависимость прошёдшей через резонатор с образцом СВЧ-мощности от пропускаемого через соленоид тока.

В идеальном случае напряжение на детекторе в такой схеме (см., например [214])

$$U = \frac{U_0}{(1 + 4\pi Q\eta\chi'')^2} \quad (4.1)$$

где Q — добротность ненагруженного резонатора, $\eta < 1$ — коэффициент заполнения (отношение интегралов $\int h^2 dV$ по распределению переменного магнитного поля \mathbf{h} в образце и в резонаторе), χ'' — мнимая часть высокочастотной восприимчивости образца. При возникновении поглощения в образце напряжение на детекторе уменьшается, что позволяет детектировать резонансное поглощение. При малых амплитудах поглощения (сигнал уменьшается не более чем на 10...20%) можно пользоваться линейным приближением и считать, что изменение сигнала на детекторе $\Delta U \propto \chi''$. Связь сигнала на детекторе с поглощением в образце становится более сложной при учёте частотной модуляции, неточной настройки генератора на собственную частоту резо-

[†]Частота частотной модуляции обычно составляла 100—200 Гц и была не кратна частоте амплитудной модуляции, используемой в синхронном детектировании.

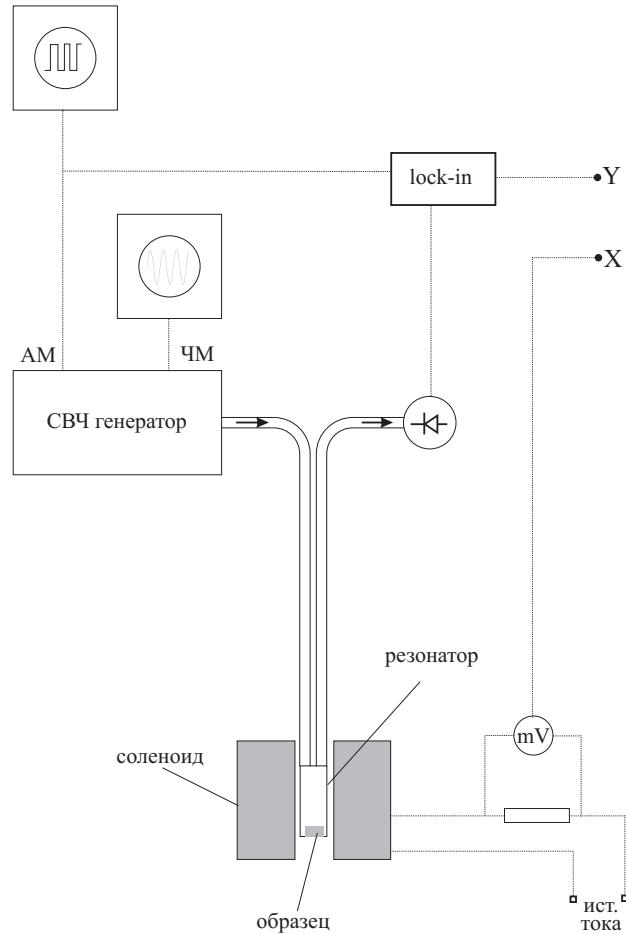


Рис. 4.1: Схема измерительной части многочастотного СВЧ-спектрометра, используемого в работе.

натора и связанной с дисперсией (действительной частью высокочастотной восприимчивости) перестройки собственной частоты резонатора вблизи от поглощения. Эти методические вопросы были рассмотрены в [215].

СВЧ-частоты от 5 до 140 ГГц перекрывались набором генераторов, использующих кристаллы, диод Гана или лампу бегущей волны в качестве генерирующего элемента. Использовалось несколько спектрометрических вставок, отличающихся размерами и формой используемого резонатора (прямоугольные и цилиндрические резонаторы разных размеров) и сечением и типом волноводов (коаксиальные или прямоугольные волноводы). Измерения проводились на нескольких доступных собственных модах резонатора. Так как свойства СВЧ-тракта (в том числе, коэффициенты связи резонатора и тракта, коэффициент заполнения η) сильно зависят от частоты, то при использовании многомодового резонатора невозможно оптимизировать параметры СВЧ-тракта для всех используемых частот. В то же время, перестраиваясь между различными модами резонатора, можно добиваться возникновения резонансного поглощения в различных полях, а также при необходимости выбирать моды резонатора с наиболее подходящими характеристиками: либо с большей чувствительностью для поиска слабых сигналов, либо,

наоборот, с уменьшенной чувствительностью для уменьшения поглощения в образце.

Для измерений на частотах от 180 до 300 ГГц использовались отдельные лампы обратной волны, в качестве спектроскопической вставки использовалась вставка с основными рабочими частотами около 30 ГГц. Практически схема такого эксперимента оказывается близка к оптическому измерению “на проход”, так как добротность объёмного резонатора в этих условиях невелика. При высокочастотных измерениях СВЧ-сигнал модулировался крыльчаткой обтюратора и детектировался ячейкой Голея. Дальнейшая схема измерения соответствует описанному выше.

Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом, погруженным в заливной криостат. Использовалось несколько криостатов с соленоидами, создающими максимальные поля от 6 до 14 Тл. Калибровка магнитного поля осуществлялась в отдельных экспериментах с использованием в качестве образца дифенилпикрилгидразила (точное номенклатурное наименование N,N-дифенил-N'-пикрилгидразил, сокращённое наименование ДФПГ) — эталонного свободного радикала, дающего узкий парамагнитный сигнал поглощения с $g = 2.00$. Частота СВЧ-генераторов как правило считывалась со шкалы, проверка при помощи волномера показала, что с точностью 1% показания шкалы верны, что приводит к аналогичной погрешности калибровки магнитного поля. Таким образом, абсолютная точность определения полей, частот и g -факторов в экспериментах равна 1%.

В некоторых спектроскопических вставках резонатор окружается герметичной рубашкой, в которой создаётся вакуум или добавляется малое количество теплообменного газа гелия. Это позволяет повысить температуру образца относительно окружающей его гелиевой ванны и работать в интервале температур от 1.2...1.5 К до 30 К. Диапазон доступных температур может быть расширен до 70..100 К при вакуумированной рубашке. Температура образца контролировалась термометром сопротивления, находящимся в контакте с резонатором, при наличии теплообменного газа в рубашке не было отмечено заметных отличий температуры образца от показаний термометра (в частности, температуры фазовых переходов, определяемые по данным магнитно-резонансной спектроскопии в этих спектроскопических вставках, совпадают с полученными другими методами результатами).

Часть экспериментов была выполнена в спектрометрических вставках, оснащённых криостатом откачки паров гелия-3. Криогенная часть такой вставки показана на рис. 4.2. Криостат работает в разовом режиме, отдельно заполняемая камера откачки гелия-4 позволяет достичь температуры конденсации гелия-3, запасённого в баллоне. После конденсации пары гелия-3 откачиваются сорбционным насосом и в результате удается достичь на находящемся в тепловом контакте с камерой откачки гелия-3 холодном фланце криостата температуры 0.4..0.45 К. Запаса конденсируемого гелия-3 хватает на несколько часов работы. Баллон с гелием-3 и сорбционный насос располагаются вне криостата и соединены с ним гибкими сильфоном. Тракт гелия-3 разрывается при установке образца, объём слева от крана V4 по рис. 4.2 открывается

на атмосферу и откачивается после сборки установки, объём справа от крана V4 всегда заполнен гелием-3.

СВЧ-часть такого спектрометра выполнена аналогично рассмотренной выше. Резонатор с образцом соединяется с холодным фланцем криостата холодопроводом, волноводы проходят через камеру откачки гелия-4 для термализации. Для предотвращения попадания в низкотемпературную часть установки теплового излучения от находящихся при комнатной температуре частей СВЧ-тракта, сечение волновода на уровне градусной камеры в нескольких местах заполнено материалом, пропускающим СВЧ-волны, но поглощающим тепловую часть спектра. В работе использовалось две вставки с криостатом откачки паров гелия-3, интегрированные со спектрометром с прямоугольными волноводами и цилиндрическим многомодовым резонатором для измерения на частотах выше 25 ГГц и со спектрометром с коаксиальными волноводами и прямоугольным многомодовым резонатором для измерения на частотах выше 9 ГГц. Температура образца определяется термометром сопротивления, расположенным на резонаторе. Резонатор с образцом находится в вакууме, для обеспечения теплового контакта образец монтируется на дно резонатора на гладкую грань. При необходимости проведения измерений в других ориентациях образца относительно поля использовались сапфировые подставки соответствующей формы. Контроль отсутствия проблем с термализацией образца и резонатора проводился по сравнению определяемых в эксперименте характерных температур с известными из литературы данными и по совпадению сигналов поглощения, наблюдаемых при разных направлениях и скоростях развёртки магнитного поля. Во время низкотемпературных экспериментов также проверялось отсутствие перегрева резонатора подводимым СВЧ-излучением.

Отдельные эксперименты для соединения РНСС были выполнены на спектрометре X-диапазона Bruker Elexys в Институте химической физики твёрдого тела Общества Макса Планка (MPI-CPFS, Дрезден). Этот спектрометр оптимизирован на измерения на фиксированной частоте около 9.4 ГГц, измерения происходят в схеме “на отражение” от резонатора с критической связью с волноводом. Для увеличения чувствительности используется модуляция магнитного поля с детектированием сигнала на частоте модуляции, так что измеряется зависимость производной поглощения от магнитного поля. Этот спектрометр обладает большей чувствительностью и стабильностью, чем используемые нами многочастотные спектрометры, что делает его удобным для точного анализа формы линии поглощения и ширины линии ЭПР.

Измерения угловых зависимостей резонансного поглощения при азотной температуре в единении DIMPY и измерения спектров резонансного поглощения вплоть до комнатной температуры были выполнены в ИФП РАН при помощи А.Б.Дровосекова на ЭПР-спектрометре проходного типа с поворотным водоохлаждаемым магнитом с полями до 1 Тл. Общая схема измерений на этой установке аналогична описанной выше.

Также автором выполнены некоторые представленные в работе измерения намагниченности и магнитной восприимчивости при температурах от 300 К до 0.5 К. Измерения проводились

в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной технической высшей школы Цюриха (руководитель лаборатории проф. А.Желудев) на стандартных установках производства компании Quantum Design MPMS (СКВИД-магнитометр) и PPMS (вставка вибрационного магнитометра). Температуры до 0.5 К достигались системой откачки паров гелия-3 IQuantum iHelium3.

Для контроля ориентации кристаллографических осей для различных образцов использовались монокристаллические рентгеновские дифрактометры Bruker Apex II в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной технической высшей школы Цюриха и в Институте физических проблем им. П.Л.Капицы РАН.

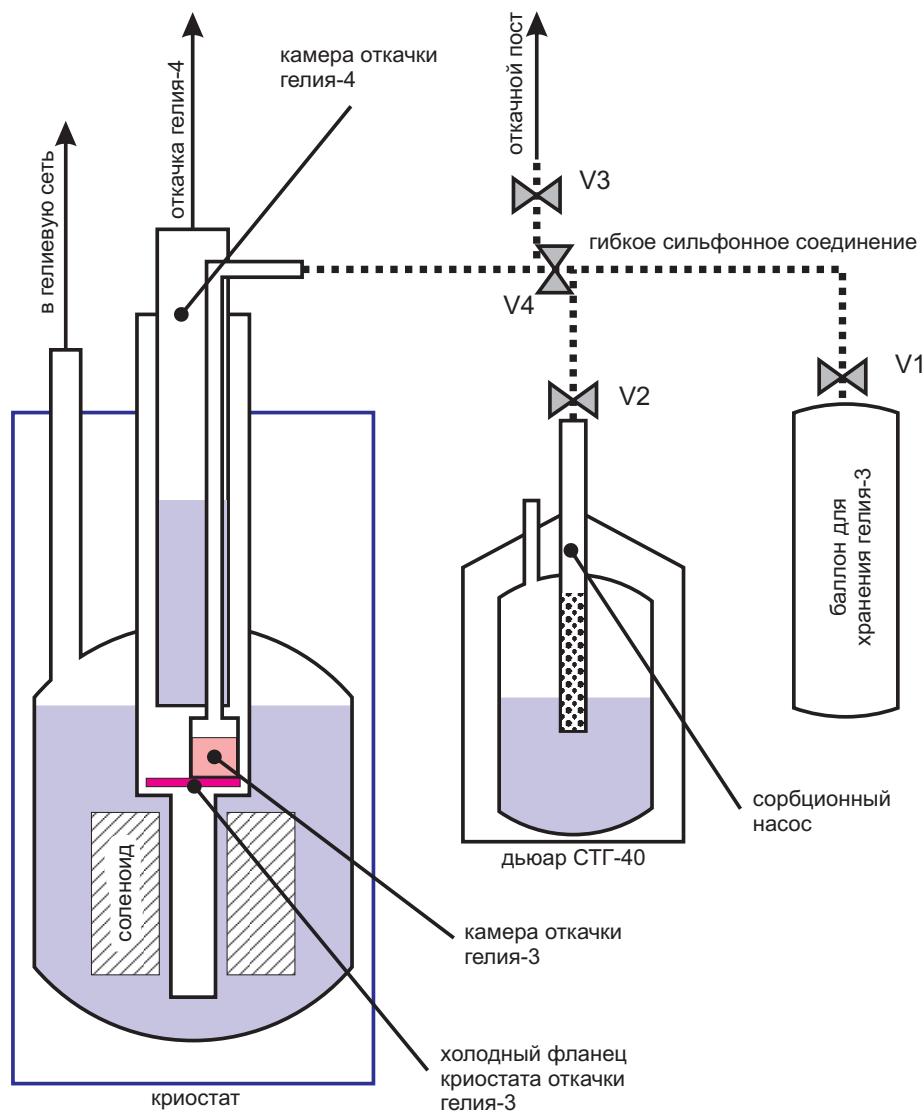


Рис. 4.2: Схема криогенной части криостата с откачкой паров гелия-3, используемого в работе. Для простоты не показаны детали СВЧ-тракта, азотные танки и экраны криостатов. V1, V2, V3, V4 — краны на линии гелия-3.

Часть III

**Низкотемпературные парамагнетики на
основе ионов со спином $S = 1/2$**

Глава 5

TlCuCl₃: трёхмерная система связанных димеров

Соединение TlCuCl₃ детально изучено различными методами (от измерений теплоёмкости и намагниченности до рассеяния нейтронов), как одна из модельных систем, демонстрирующих индуцированное полем антиферромагнитное упорядочение.

В этой главе изложены результаты автора, полученные при изучении этого спин-щелевого параметра методом спектроскопии магнитного резонанса [150, 211, 212, 216]. Экспериментально обнаружена тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений. Обнаружено формирование общей моды прецессии с исчезновением тонкой структуры спектра триплетных возбуждений в результате роста эффективности взаимодействия триплетных возбуждений друг с другом при повышении температуры. В индуцированной полем упорядоченной фазе экспериментально обнаружена и детально изучена неголдстоуновская низкочастотная мода антиферромагнитного резонанса, предложено описание этой моды как на качественном уровне, так и в рамках гидродинамической модели.

5.1 Структура и свойства TlCuCl₃

Соединение TlCuCl₃ принадлежит к семейству изоструктурных соединений ACuX₃, где в позиции A находится одновалентный немагнитный ион K⁺, Tl⁺ или молекулярный ион (NH₄)⁺, а в позиции X находится ион галогена (Cl⁻ или Br⁻) [217, 218]. Кристаллы всех этих соединений имеют моноклинную симметрию с пространственной группой P2₁/c (C_{2h}⁵), параметры кристалла и позиции ионов в ячейке для TlCuCl₃ приведены в Таблице 5.1 [136, 218].

Кристаллическая структура TlCuCl₃ и определённые по данным неупругого рассеяния нейтронов [14] основные обменные связи показаны на рис. 5.1. Основным структурным элементом оказывается димер Cu₂Cl₆, внутридимерный обменный интеграл [14] равен 5.68 мэВ. Димеры формируют слои, смешённые вдоль оси *b* на полпериода, ориентация димеров в со-

Таблица 5.1: Параметры кристаллической структуры $TlCuCl_3$, по данным работ [136, 218]

Группа симметрии:	$P2_1/c$ (C_{2h}^5 , No.14)		
a	3.97 Å		
b	14.13 Å		
c	8.87 Å		
β	96°10'		
	x	y	z
Tl	0.7780	0.1700	0.5529
Cu	0.2338	0.0486	0.1554
Cl1	0.2656	0.1941	0.2597
Cl2	0.6745	-0.0063	0.3177
Cl3	-0.1817	0.0966	-0.0353

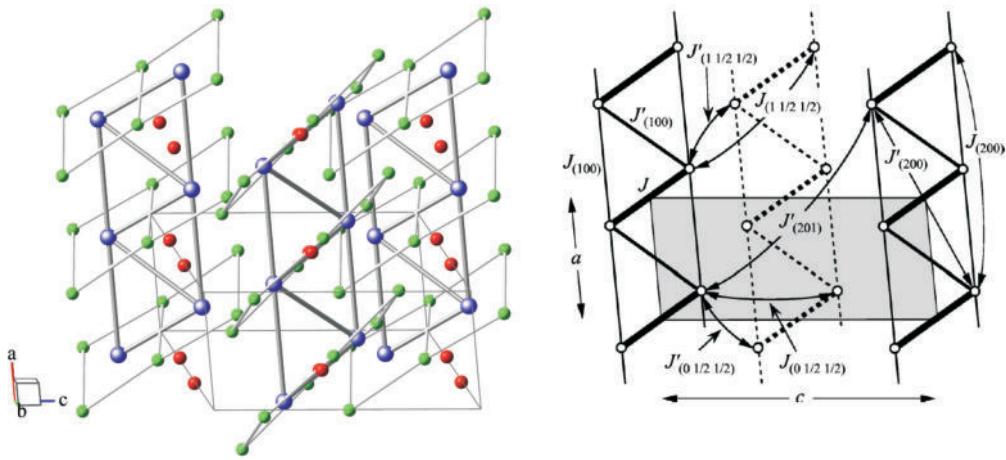


Рис. 5.1: Слева: кристаллическая структура $TlCuCl_3$, синие кружки — атомы меди, красные кружки — атомы таллия, зелёные кружки — атомы хлора, для наглядности выделены несколько ближайших связей Cl-Cl и Cu-Cu (рисунок автора). Справа: схема обменных связей в $TlCuCl_3$ по данным работы [14].

седних слоях различна. Димеры оказываются сильно связанными друг с другом во всех направлениях, причём часть обменных интегралов оказывается ферромагнитного знака. Определяемые из дисперсионных кривых комбинации обменных констант оказываются равны [14]:

$$J_{[201]} = 3.06 \text{ мэВ}, J_{[100]}^{(eff)} = J_{[100]} - \frac{1}{2} J'_{[100]} = -0.46 \text{ мэВ}, J_{[200]}^{(eff)} = J_{[200]} - \frac{1}{2} J'_{[200]} = 0.05 \text{ мэВ}, \\ J_{[1\frac{1}{2}\frac{1}{2}]}^{(eff)} = \frac{1}{2} \left(J_{[1\frac{1}{2}\frac{1}{2}]} - J'_{[1\frac{1}{2}\frac{1}{2}]} \right) = 0.49 \text{ мэВ}, J_{[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]}^{(eff)} = \frac{1}{2} \left(J_{[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]} - J'_{[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]} \right) = -0.06 \text{ мэВ}.$$

Щелевой характер спектра магнитных возбуждений в $TlCuCl_3$ непосредственно наблюдается методом неупругого рассеяния нейтронов [14, 30] (рис. 5.2). Вымерзание магнитной восприимчивости [218, 219] и характерное поведение намагниченности [47, 219, 220, 223] $TlCuCl_3$ при низких температурах также соответствует наличию щели в спектре (рис. 5.3), значение первого критического поля равно примерно 57 кЭ. Поле насыщения для $TlCuCl_3$ оценивается в 870 кЭ и экспериментально не достигалось.

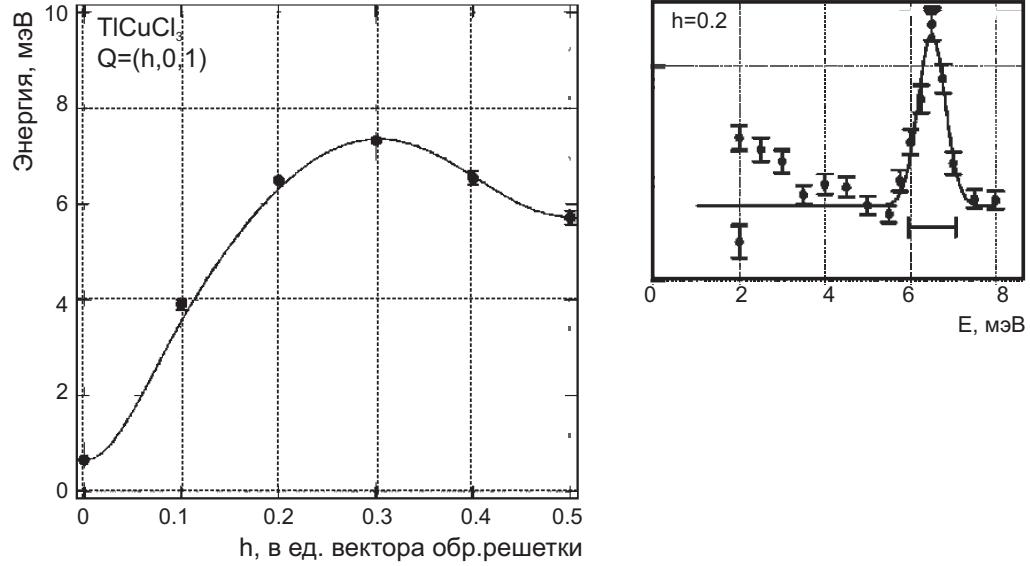


Рис. 5.2: Слева: Пример измеренной в $TlCuCl_3$ дисперсионной кривой магнитных возбуждений для $Q = (h, 0, 1)$. Справа: Спектр неупругого рассеяния нейтронов для $h = 0.2$. На основе рисунков из работы [14].

Все эти данные указывают на присутствие щели величиной 0.65...0.70 мэВ в спектре возбуждений в центре зоны Бриллюэна (волновой вектор $Q = (0, 0, 1)$ на рис. 5.2 эквивалентен центру зоны Бриллюэна).

Возникновение магнитного порядка выше первого критического поля было подтверждено непосредственно наблюдением возникновения магнитных брэгговских пиков [136]. Оказалось, что в упорядоченной фазе магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллографической, а также удалось определить ориентацию параметра порядка в индуцированной полем упорядоченной фазе при $\mathbf{H} \parallel b$ (рис. 5.4). Границы области существования антиферромагнитной фазы на плоскости (T, H) определены при помощи детального изучения кривых намагничивания, демонстрирующих характерный излом при этом переходе (см. кривую для 7.5 Тл на рис. 5.3), и зависимостей теплоёмкости от магнитного поля, демонстрирующих характерную лямбда-особенность [46, 219]. При разных ориентациях магнитного поля граница фаз немного смещается, однако с учётом анизотропии g -фактора все экспериментальные данные ложатся на универсальную кривую [46, 142, 147, 219] (рис. 5.5).

Расщепление триплетных подуровней в поле изучалось другими авторами как в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [221, 224], так и при помощи методики спектроскопии магнитного резонанса [222, 225]. Зависимость энергии триплетных подуровней в центре зоны (в минимуме спектра) от поля показана на рис. 5.6.

Можно также отметить, что в $TlCuCl_3$ наблюдалось возникновение магнитного упорядочения при приложении гидростатического давления [20, 21, 54] (см. рис. 1.8) и при введении замещающих ионы меди немагнитных ионов магния [162, 226, 227].

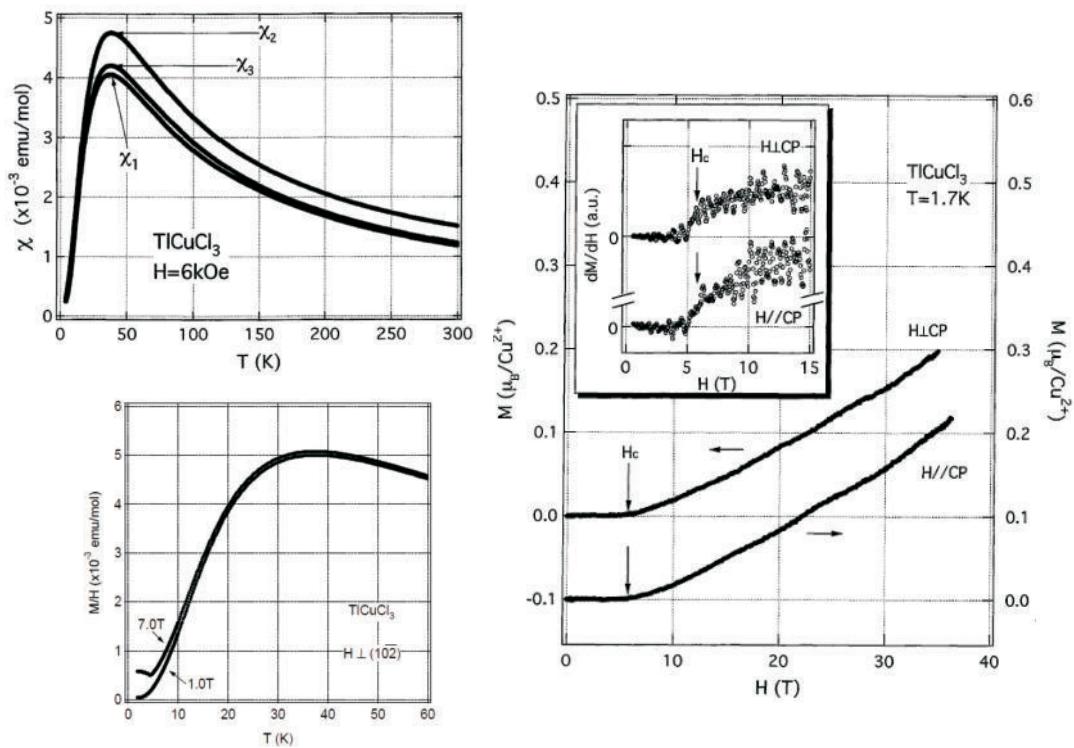


Рис. 5.3: Слева вверху: кривые магнитной восприимчивости для TlCuCl_3 для трёх ориентаций поля, из работы [218]. Слева внизу: низкотемпературная часть кривых восприимчивости для TlCuCl_3 , измеренная в полях 1 Тл и 7.5 Тл, из работы [219]. Справа: кривые намагничивания TlCuCl_3 в высоких полях, из работы [220]

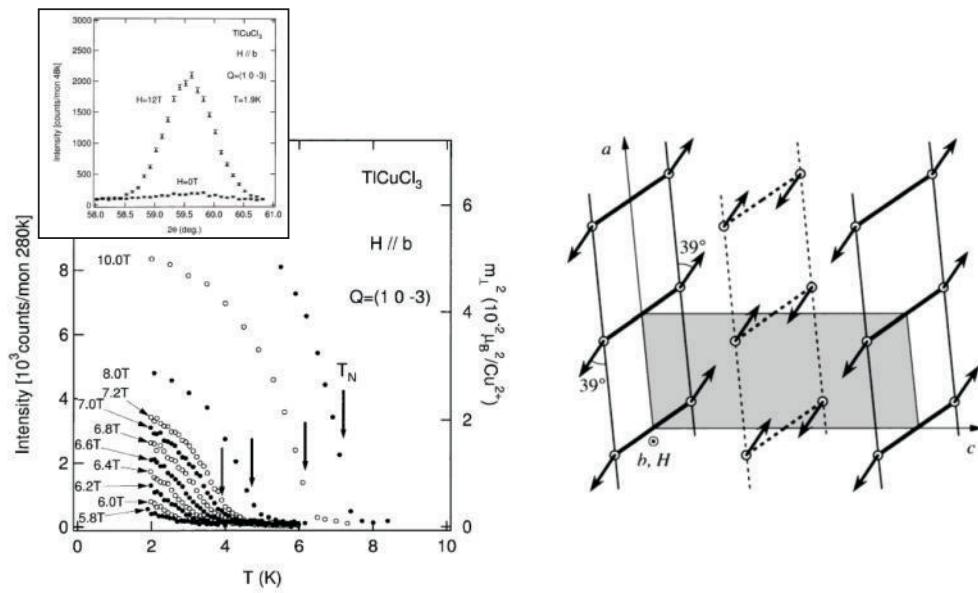


Рис. 5.4: Слева: зависимость интенсивности магнитного брэгговского пика $(11\bar{3})$ от температуры в TiCuCl_3 и зависимость от температуры расчётной величины поперечной к полю намагниченности ионов меди в различных магнитных полях при $\mathbf{H} \parallel b$, на вставке — сравнение формы брэгговского пика $(11\bar{3})$ при $B = 0$ (запрещённое отражение для кристаллической структуры TiCuCl_3) и в поле 12 Тл (дифракция на магнитной структуре). Справа: взаимная ориентация поперечных к полю компонент локальной намагниченности в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе TiCuCl_3 для поля $\mathbf{H} \parallel b$. Рисунки из работы [136].

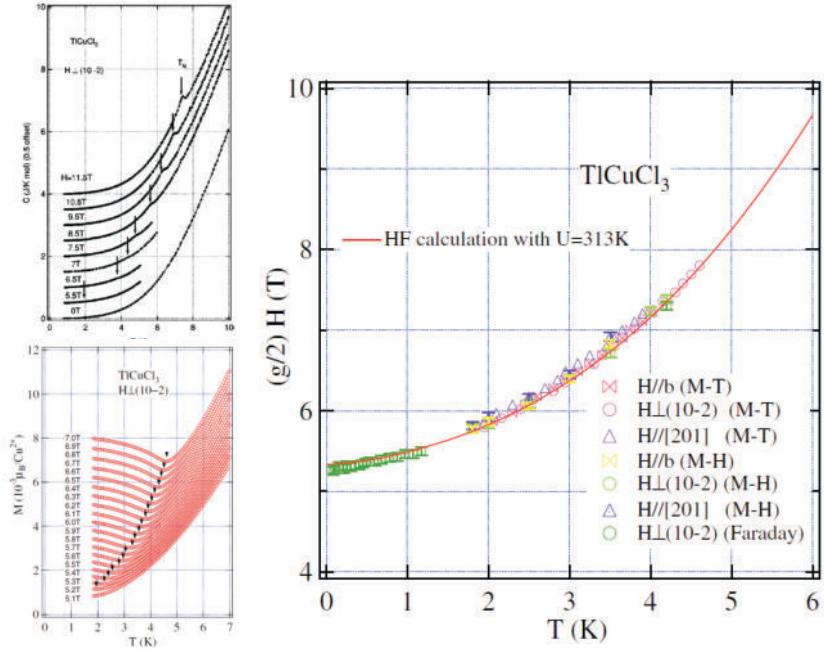


Рис. 5.5: Слева: примеры температурных зависимостей теплоёмкости (из работы [46]) и намагниченности (из работы [147]), позволяющие определить момент возникновения индуцированного полем антиферромагнитного порядка в TlCuCl_3 . Справа: нормированная на анизотропию g -фактора фазовая диаграмма TlCuCl_3 , из работы [147].

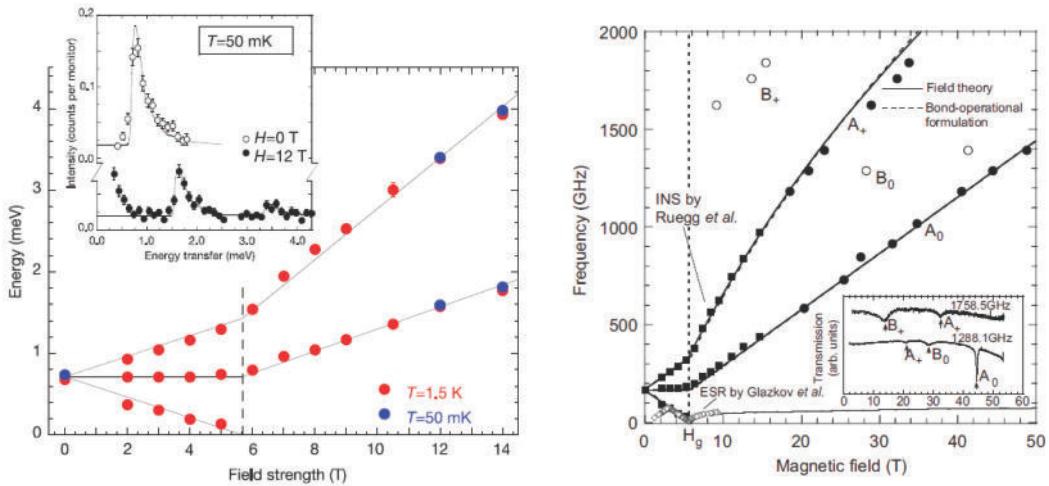


Рис. 5.6: Слева: зависимость энергии триплетных подуровней в минимуме спектра от магнитного поля для TlCuCl_3 по данным экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов, на вставке — пример спектров неупругого рассеяния нейтронов в различных полях, из работы [221]. Справа: зависимость энергии триплетных подуровней от поля, определённая по данным ЭПР в высоких полях, на вставке — пример спектров резонансного поглощения, из работы [222].

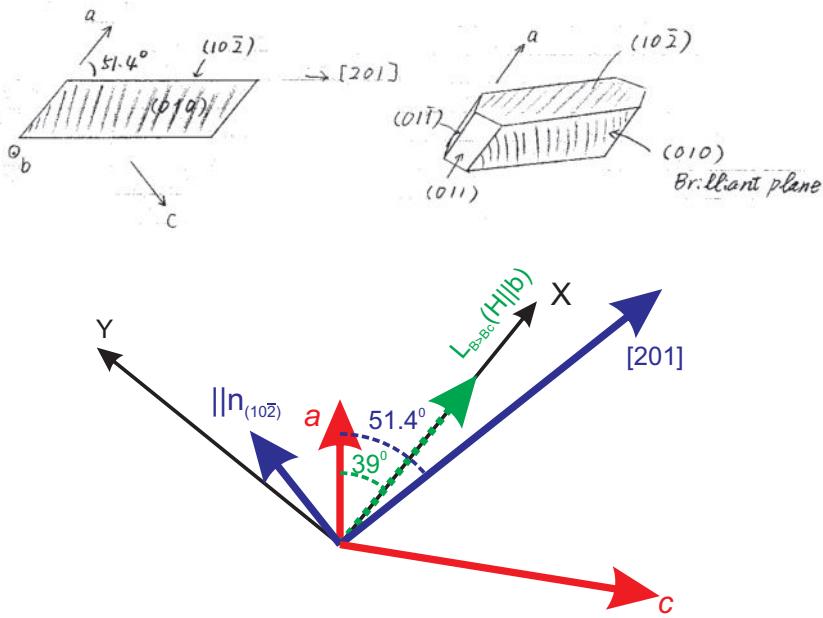


Рис. 5.7: Вверху: Схема естественной огранки кристалла TlCuCl_3 . Рисунок проф. Х.Танака. Внизу: Схема взаимной ориентации различных направлений в плоскости (ac) кристалла. Показаны кристаллографические оси a и c , связанные с естественной огранкой направления $[201]$ и $\mathbf{n}_{(10\bar{2})}$ (нормаль к плоскости $(10\bar{2})$) и направление, в котором ориентируется антиферромагнитный параметр порядка в индуцированной полем упорядоченной фазе при $\mathbf{H} \parallel b$ (см. [136] и рис.5.4). Также показаны ориентации осей анизотропии \mathbf{X} и \mathbf{Y} , используемых при описании эффективной анизотропии триплетных возбуждений и антиферромагнитной фазы.

5.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов

Образцы TlCuCl_3 для экспериментов по магнитному резонансу были предоставлены проф. Х.Танакой*. Образцы выращивались из расплава стехиометрической смеси безводных хлорида талия TlCl и хлорида меди CuCl_2 методом Бриджмена [219]. Использованные в работе образцы имели размер примерно $6 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ и имели естественные плоскости скола (см. рисунок 5.7) (010) и $(10\bar{2})$, позволяющие удобным образом монтировать образец в трёх взаимно-перпендикулярных ориентациях $\mathbf{H} \parallel [010]$, $\mathbf{H} \perp (10\bar{2})$ и $\mathbf{H} \parallel [201]$ (первые два направления перпендикулярны развитым граням, а третье направление параллельно пересечению этих граней). Взаимные ориентации различных направлений и углы между ними отмечены на рисунке 5.7.

Образцы TlCuCl_3 являются гигроскопичными и при атмосферных условиях деградируют, покрываясь слоем гидратированной фазы, и разрушаются. Поэтому образцы хранились под вакуумом, перед экспериментом механически очищались от паразитной фазы, а после их установки в экспериментальную ячейку спектрометра как можно быстрее охлаждался. Это, однако, не решало проблему загрязнения поверхности полностью, и на низкотемпературных спектрах

*Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan

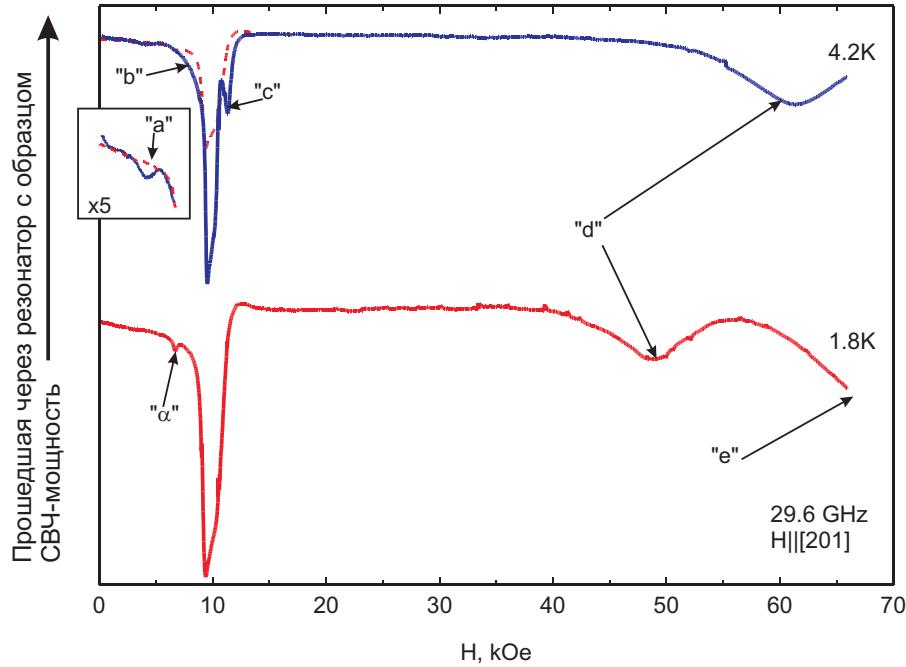


Рис. 5.8: Пример спектров резонансного поглощения в TlCuCl_3 для $\mathbf{H} \parallel [201]$. Данные для температур 1.8 К и 4.2 К смещены по вертикали для наглядности. Пунктирная кривая — данные для температуры 1.8 К отмасштабированные в 1.8/4.2 раз в соответствии с законом Кюри. На вставке — увеличенная в 5 раз низкополевая часть спектров поглощения. Компоненты спектра “*a*”, “*b*”, “*c*”, “*d*”, “*e*” относятся к различным переходам в TlCuCl_3 , компонента, обозначенная “*α*”, соответствует неизвестной примесной фазе. $f = 29.6$ ГГц.

резонансного поглощения всегда присутствовал интенсивный парамагнитный сигнал характерной для порошковых образцов формы.

Из-за большого размера образцов использовались спектрометрические вставки с монтажом образца непосредственно на съемное дно резонатора на одну из развитых граней. Измерения проводились на частотах СВЧ от 9 до 60 ГГц при температурах от 1.5К и выше.

5.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

5.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в TlCuCl_3

Пример спектров резонансного поглощения в TlCuCl_3 , снятых в широком интервале полей при температурах 1.8 К и 4.2 К, показан на рисунке 5.8. Интенсивное поглощение в полях около 10 кЭ связано с парамагнитными дефектами на загрязнённой поверхности образца. В малых полях при $T = 4.2$ К различимы три слабых компонента линии поглощения, отмеченных на рисунке “*a*”, “*b*” и “*c*”. Эти компоненты спектра поглощения практически пропадают при охлаждении до 1.8К, что указывает на их связь с термоактивированными триплетными возбуждениями. Также наблюдается две высокополевых компоненты “*d*” и “*e*”, положение которых зависит от

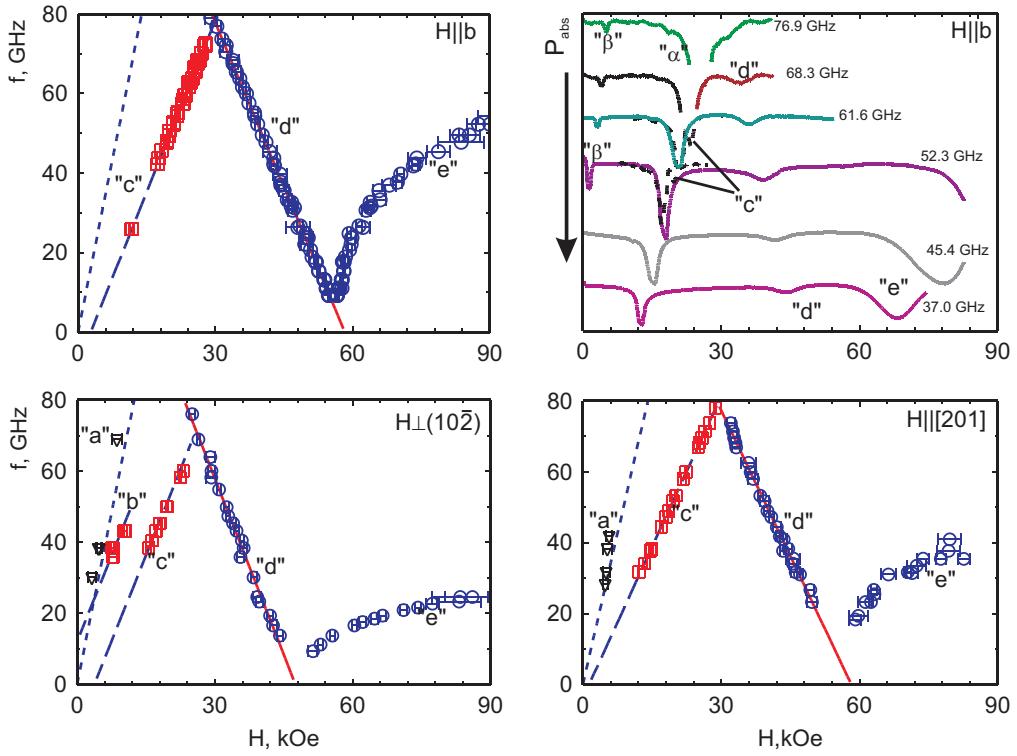


Рис. 5.9: Справа вверху: примеры записи спектров резонансного поглощения в TlCuCl_3 при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T = 1.5$ К (сплошные кривые) и 4.2 К (пунктирные кривые). Остальные панели: частотно-полевые диаграммы магнитного резонанса в TlCuCl_3 для изученных направлений магнитного поля при температуре $T = 1.5$ К. Символы экспериментальные данные, прямые показывают модельные зависимости в рамках теории возмущений. Обозначения спектральных компонент: “ a ”, “ b ”, “ c ” — компоненты спектра триплетных возбуждений, “ d ” — синглет-триплетные переходы, “ e ” — резонансное поглощение в индуцированной полем антиферромагнитной фазе, “ α ” и “ β ” — сигнал поглощения от примесных фаз.

температуры, но интенсивность не вымерзает при охлаждении.*

Частотно-полевые зависимости для всех изученных ориентаций поля показаны на рисунке 5.9. Частотно-полевая зависимость для связанных с триплетными возбуждениями мод “ a ”, “ b ” и “ c ” имеет вид типичный для парамагнитного спина $S = 1$ в кристаллическом поле (см. 2.1): мода “ a ”, растущая с полем в два раза быстрее, соответствует “двухквантовым” переходам с $\Delta S_z = \pm 2$, а моды “ b ” и “ c ” — обычному магнитному резонансу с $\Delta S_z = \pm 1$. Мода “ d ”, частота которой уменьшается с полем, соответствует синглет-триплетным переходам, а мода “ e ”, наблюдаемая выше первого критического поля — магнитному резонансу в индуцированной полем антиферромагнитной фазе. Так как в TlCuCl_3 минимум спектра возбуждений находится в центре зоны Бриллюэна (рис. 5.2), то правила отбора по волновому вектору (см. 3.2) разрешают синглет-триплетные переходы в минимум спектра и ожидаемая частота моды “ d ” в нулевом поле должна

*Компонента “ e ” на рис. 5.8 оказывается за пределами доступного диапазона полей, наблюдается только крыло этой линии поглощения при температуре 1.8 К.

Таблица 5.2: Параметры, описывающие частотно-полевые зависимости магнитного резонанса в TlCuCl_3 (рисунок 5.9) в полях меньше первого критического при температуре 1.5...1.8 К.

	$\mathbf{H} \parallel [010]$	$\mathbf{H} \perp (10\bar{2})$	$\mathbf{H} \parallel [201]$
D_{eff} , ГГц	8.0 ± 0.7	12 ± 2	3.9 ± 0.5
g для мод “a”, “b”, “c”	2.06 ± 0.02	2.30 ± 0.05	2.03 ± 0.02
Δ_{eff} , ГГц	159 ± 10	157 ± 10	159 ± 10
g для моды “d”	1.96 ± 0.15	2.36 ± 0.15	1.96 ± 0.15

совпасть с щелью в спектре возбуждений.

Качественно моды “a”, “b”, “c”, “d” могут быть описаны в модели эффективной анизотропии, учитывая эффективную двухосную анизотропию для триплетных возбуждений в пределе сильного поля (см. раздел 1.3.3 и уравнения (1.20), (1.21)). Частоты наблюдаемых мод в этой модели:

$$\hbar\omega_a = 2g\mu_B H \quad (5.1)$$

$$\hbar\omega_{b,c} = g\mu_B H \pm \left[\frac{D}{2} (3(\mathbf{Zn})^2 - 1) + \frac{3E}{2} ((\mathbf{Xn})^2 - (\mathbf{Yn})^2) \right] \quad (5.2)$$

$$\hbar\omega_d = \Delta + \frac{D}{2} [(\mathbf{Zn})^2 + 1] + \frac{E}{2} [(\mathbf{Xn})^2 - (\mathbf{Yn})^2] - g\mu_B H \quad (5.3)$$

здесь \mathbf{X} , \mathbf{Y} и \mathbf{Z} — направления определяемых комбинацией анизотропных спин-спиновых взаимодействий осей эффективной анизотропии для триплетных возбуждений.

Соответствующие этим уравнениям прямые построены на рисунке 5.9, значения эффективных констант анизотропии $D_{eff} = [\frac{D}{2} (3(\mathbf{Zn})^2 - 1) + \frac{3E}{2} ((\mathbf{Xn})^2 - (\mathbf{Yn})^2)]$, значения щели $\Delta_{eff} = \Delta + \frac{D}{2} [(\mathbf{Zn})^2 + 1] + \frac{E}{2} [(\mathbf{Xn})^2 - (\mathbf{Yn})^2]$ и значения g -фактора, определённые независимо для внутритриплетных (моды “a”, “b”, “c”) и синглет-триплетных (“d”) переходов, представлены в таблице 5.2. Из таблицы видно, что поправки к частоте синглет-триплетных переходов оказываются в пределах погрешности, значения g -фактора для внутри-триплетных и синглет-триплетных переходов для низкотемпературных частотно-полевых диаграмм оказываются с точностью эксперимента одинаковыми.

В использованном приближении измерений тонкой структуры спектра триплетных возбуждений в трёх взаимно-перпендикулярных ориентациях магнитного поля недостаточно для независимого точного определения констант анизотропии D и E и ориентации осей анизотропии только из магнитно-резонансного эксперимента. При измерениях во взаимно-перпендикулярных направлениях $n_{1,2,3}$ тригонометрическое тождество $(\mathbf{Zn}_1)^2 + (\mathbf{Zn}_2)^2 + (\mathbf{Zn}_3)^2 = 1$ приводит к тому, что $\sum_{i=1}^3 D_{eff}^{(i)} = 0$. Это приводит к своеобразному “правилу треугольника” — сумма модулей каких-то двух констант эффективной анизотропии D_{eff} должна быть равна модулю третьей. С точностью эксперимента (см. Таблицу 5.2) это условие выполняется.

Моноклинная симметрия кристалла TlCuCl_3 требует, чтобы одна из осей эффективной ани-

зотропии для коллективных возбуждений была направлена вдоль оси второго порядка кристалла b , но не накладывает ограничений на возможные направления осей анизотропии в перипендикулярной плоскости. Мы дополнительно воспользуемся известным из опытов по нейтронной дифракции фактом, что в поле $H > H_{c1}$, приложенном вдоль оси b , антиферромагнитный параметр порядка выбирает в плоскости (ac) направление под углом 39° к оси a (см. [136] и рис. 5.4), это направление примем для анализа за ось \mathbf{X} (рис. 5.7). С учётом этих соглашений можно определить значения констант анизотропии для триплетных возбуждений* при $T = 1.5\ldots 1.8$ К: $D = (8.0 \pm 0.7)$ ГГц, $E = (5.8 \pm 0.7)$ ГГц. При сделанном выборе осей константы анизотропии имеют один знак. Абсолютный знак параметров эффективной анизотропии может быть определен, например, из сравнения интенсивностей компонент “ b ” и “ c ” тонкой структуры при $\mathbf{H} \parallel Z$ ($\mathbf{H} \parallel b$) (рис. 5.10): компонента “ c ” сохраняет интенсивность до более низких температур и, следовательно, соответствует переходу с самого нижнего триплетного подуровня. Такая ситуация реализуется при $D > 0$ (см. раздел 2.1).

Вычисленные с учётом анизотропии поправки к энергии триплетных подуровней в нулевом поле (см. (1.20), (1.21)) при $T = 1.5$ К равны 0, 2.2 и 13.8 ГГц, то есть два подуровня оказываются почти совпадающими. Это соответствует тому, что при обозначении осей “не угадана” главная ось анизотропии, которая на самом деле лежит в плоскости XY (в случае одноосной анизотропии совпадение энергии двух подуровней в нулевом поле является точным). Главную ось анизотропии можно выделить явно, записав[†] гамильтониан эффективной анизотропии для триплетных возбуждений в виде:

$$\hat{H}_{anis}^{(eff)} = \Delta + (D + E) - \frac{D + 3E}{2} \hat{S}_y^2 + \frac{D - E}{2} (\hat{S}_z^2 - \hat{S}_x^2) \quad (5.4)$$

который соответствует ярко выраженной *легкоосной* анизотропии для триплетных возбуждений с лёгкой осью вдоль оси Y и значениями переопределённых констант анизотропии при 1.5 К $\tilde{D} = -\frac{D+3E}{2} = -(12.7 \pm 1.4)$ ГГц и $\tilde{E} = \frac{D-E}{2} = (1.1 \pm 0.7)$ ГГц. Таким образом, экспериментально наблюдается “инверсия” осей анизотропии при переходе между низкополевой парамагнитной фазой и высокополевой антиферромагнитно-упорядоченной фазой: при $H < H_{c1}$ лёгкая ось для триплетных возбуждений направлена вдоль оси Y , в то время как в упорядоченной фазе лёгкая ось антиферромагнитного упорядочения направлена вдоль оси X [136].

5.3.2 Зависимость наблюдаемых параметров тонкой структуры спектра ЭПР триплетных возбуждений от температуры.

Температурная эволюция сигнала резонансного поглощения, связанного с триплетными возбуждениями в TlCuCl_3 , показана на рисунке 5.10. При высоких температурах (15К) имеется

*Легко проверить, что при $\mathbf{H} \parallel Z$ $D_{eff} = D$, а при $\mathbf{H} \parallel (\cos \phi, \sin \phi, 0)$ $D_{eff} = \left| \frac{D}{2} + \frac{3E}{2} \cos 2\phi \right|$

[†]для проверки можно использовать верное для $S = 1$ тождество $(D + E) = \frac{D+E}{2} (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2)$.

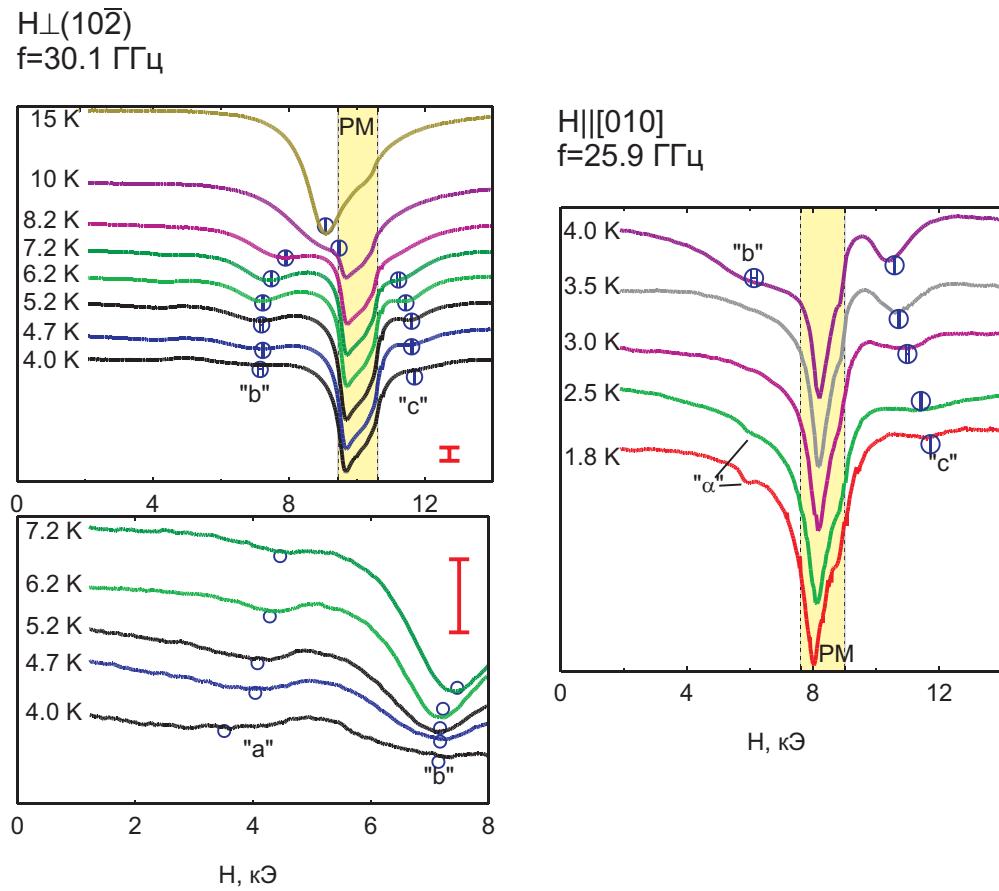


Рис. 5.10: Температурная зависимость низкополевой части спектра резонансного поглощения в TlCuCl_3 . Слева: $f = 30.1 \text{ ГГц}$, $\mathbf{H} \perp (10\bar{2})$. Справа: $f = 25.9 \text{ ГГц}$, $\mathbf{H} \parallel [010]$. Выделенная заливкой и подписью “PM” область соответствует сигналу поглощения от паразитной фазы на поверхности образца. Кружки отмечают положение компонент спектра триплетных возбуждений, обозначенных “a”, “b” и “c”. Узкая компонента на правой панели, обозначенная “ α ”, соответствует неизвестной примесной фазе.

одна линия поглощения с типичным для ионов Cu^{2+} g -фактором близким к 2.0, которая при охлаждении уменьшает свою интенсивность и расщепляется на несколько спектральных компонент при температуре около 8 К. При дальнейшем охлаждении спектральные компоненты смешаются от высокотемпературного положения и теряют свою интенсивность (рис. 5.12). Расщеплённые компоненты спектра соответствуют тонкой структуре спектра магнитного резонанса триплетных возбуждений.

При минимальной температуре 1.8 К наблюдается только сигнал от парамагнитных дефектов на поверхности образца. Сравнение интегральной интенсивности сигнала ЭПР при 10...15 К с известной статической восприимчивостью TlCuCl_3 позволяет установить связь между наблюданной интенсивностью сигнала от парамагнитных дефектов и их количеством: наблюдаемая интенсивность соответствует присутствию парамагнитных центров со спином $S = 1/2$ в количестве примерно 1-2% от числа ионов меди в TlCuCl_3 .

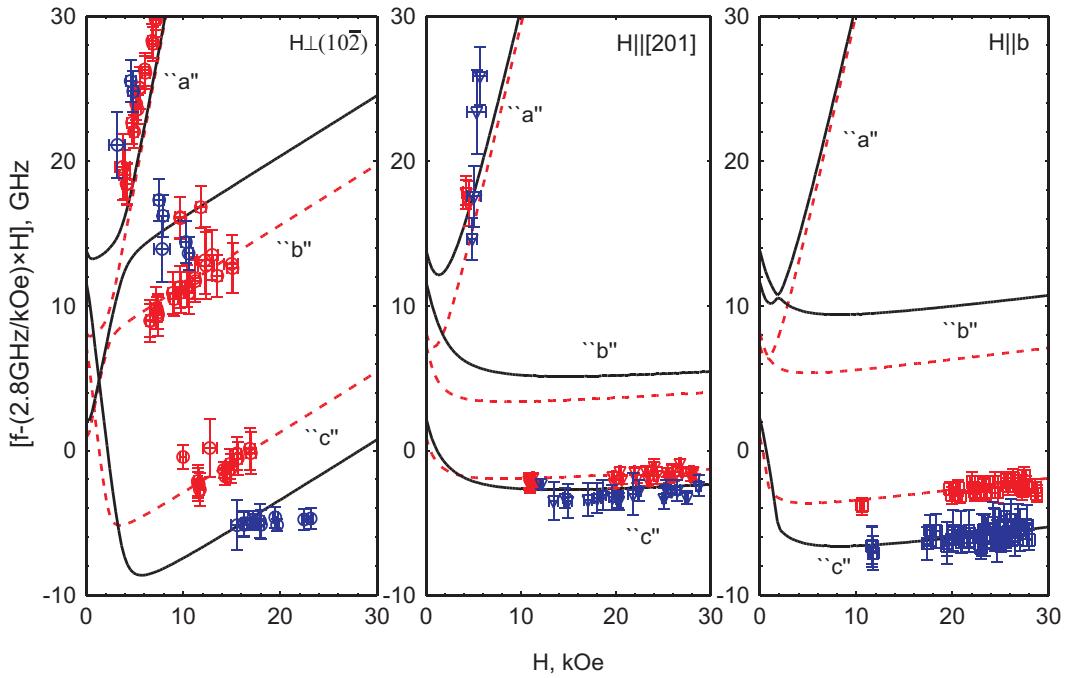


Рис. 5.11: Частотно-полевые диаграммы для сигнала магнитного резонанса триплетных возбуждений (спектральные компоненты “*a*”, “*b*” и “*c*”). Для лучшей визуализации тонкой структуры спектра из данных вычтена линейная зависимость $f = [2.8\text{GHz}/\text{kOe}] \times H$, соответствующая частотно-полевой зависимости для парамагнитного резонанса с $g = 2.00$. Синие символы — $T = 1.5\dots 1.8\text{ K}$, красные символы — $T = 4.2\text{ K}$. Кривые показывают расчётные частотно-полевые зависимости для параметров двухосной анизотропии, описанных в тексте. Сплошные кривые: $T = 1.5\dots 1.8\text{ K}$, пунктирные кривые — $T = 4.2\text{ K}$.

Частотно-полевые диаграммы для внутритриплетных переходов построены для температур 1.5...1.8 K и 4.2 K на рисунке 5.11. Отсутствие моды “*b*” при $\mathbf{H} \parallel [201]$, $\mathbf{n}_{(10\bar{2})}$ связано с тем, что в этих ориентациях внешнего поля положение моды “*b*” перекрывается с положением связанным с дефектами сигнала поглощения. Отсутствие моды “*a*” при $\mathbf{H} \parallel [010]$ связано с тем, что двухквантовый переход оказывается запрещён при поле, приложенном точно вдоль одной из осей эффективной анизотропии. Наблюданное различие данных для температур 1.5...1.8 K и 4.2 K в модели эффективной анизотропии может быть описано как изменение констант анизотропии: $D_{1.5K} = (8.0 \pm 0.7) \text{ ГГц}$, $E_{1.5K} = (5.8 \pm 0.7) \text{ ГГц}$ при $T = 1.5\text{ K}$ и $D_{4.2K} = (4.2 \pm 0.5) \text{ ГГц}$, $E_{4.2K} = (3.6 \pm 0.5) \text{ ГГц}$ при $T = 4.2\text{ K}$.

Заметное различие параметров эффективной анизотропии, определяемых при температурах 1.5 K и 4.2 K может быть связано с двумя факторами. Во-первых, это может быть эффект усреднения зависящих от волнового вектора значений параметров эффективной анизотропии для триплетного возбуждения, так как при более высокой температуре расширяется заселённая в \mathbf{k} -пространстве область возбуждений. Во-вторых, это может быть связано и с общей перенормировкой спектра возбуждений с ростом температуры*, проявляющейся, в том числе, в росте

*Причиной такой перенормировки может быть отталкивание триплетных возбуждений.

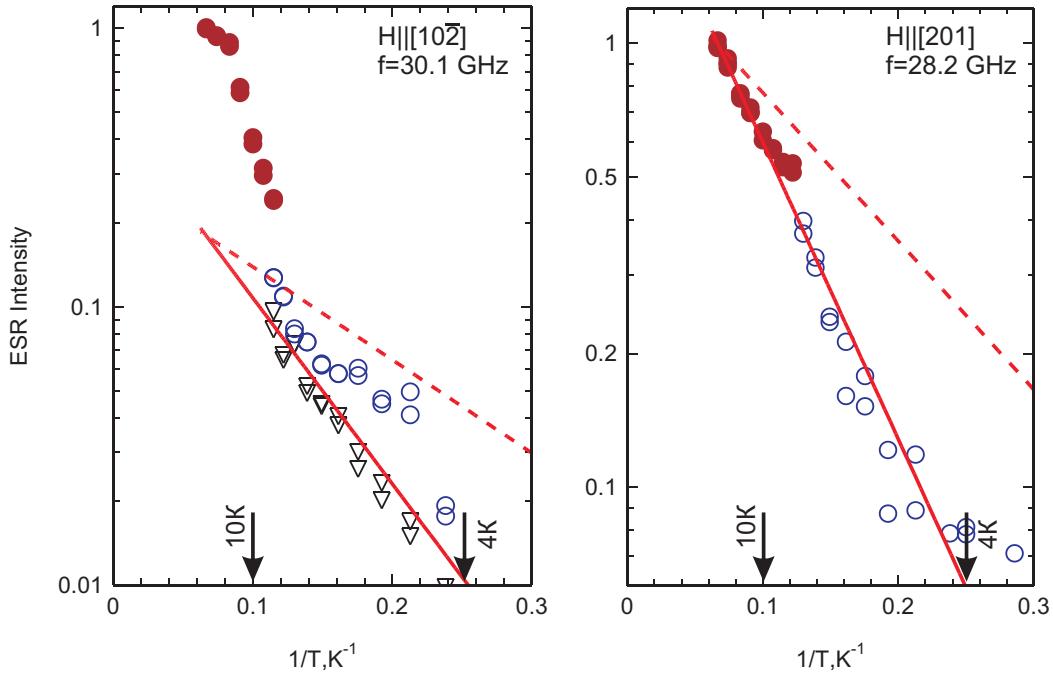


Рис. 5.12: Зависимость интенсивности основного сигнала магнитного резонанса от обратной температуры. Закрашенные символы — данные для температур выше температуры расщепления спектра, открытые символы — данные для основных компонент спектра ниже температуры расщепления. Кривые проведены без подгоночных параметров для сравнения с термоактивационным поведением: пунктирные кривые $I \propto \exp(-7.7/T)$, сплошные кривые $I \propto \exp(-15.4/T)$. Вертикальные стрелки отмечают для наглядности значения обратной температуры, соответствующие $T = 10$ К и $T = 4$ К.

щели в спектре с температурой и росте критического поля с температурой (см. рис. 5.5: при нагреве до 4.2 К критическое поле закрытия щели увеличивается примерно на 30%).

Наблюдаемое уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при охлаждении (рис. 5.12) качественно соответствует ожидаемому для спин-щелевого парамагнетика поведению. Однако, достаточно интенсивный для анализа интенсивности сигнал магнитного резонанса наблюдается в интервале температур 4–15 К, близком к низкотемпературной величине щели $\Delta \approx 7.7$ К, и предел $T \ll \Delta$ не достигается. Для дальнейшего полуколичественного анализа нам необходима удобная аппроксимация зависимости интенсивности сигнала ЭПР от температуры в этом интервале температур: оказывается, что количественно наблюдаемый рост интенсивности при температурах около 5–10 К может быть описан как $I \propto \exp(-\Delta_{eff}/T)$ с параметром $\Delta_{eff} \approx 15$ К, примерно вдвое большим щели в спектре возбуждений при низких температурах (см. рис. 5.12).*

Зависимость резонансных полей от температуры для трёх изученных ориентаций поля и тем-

* Рост “кажущейся” щели с нагревом может быть связан с перенормировкой спектра при большом количестве возбуждений. Можно отметить, что статическая восприимчивость TiCuCl_3 [219] (рис. 5.3) продолжает расти до температуры около 30 К, внутридимерный обменный интеграл в TiCuCl_3 равен 5.68 мэВ, а подгонка измеренной магнитной восприимчивости при $T < 12$ К одномерным законом $\chi \propto \exp(-\Delta/T)/\sqrt{T}$ [218] также давала завышенное значение щели равное 22 К.

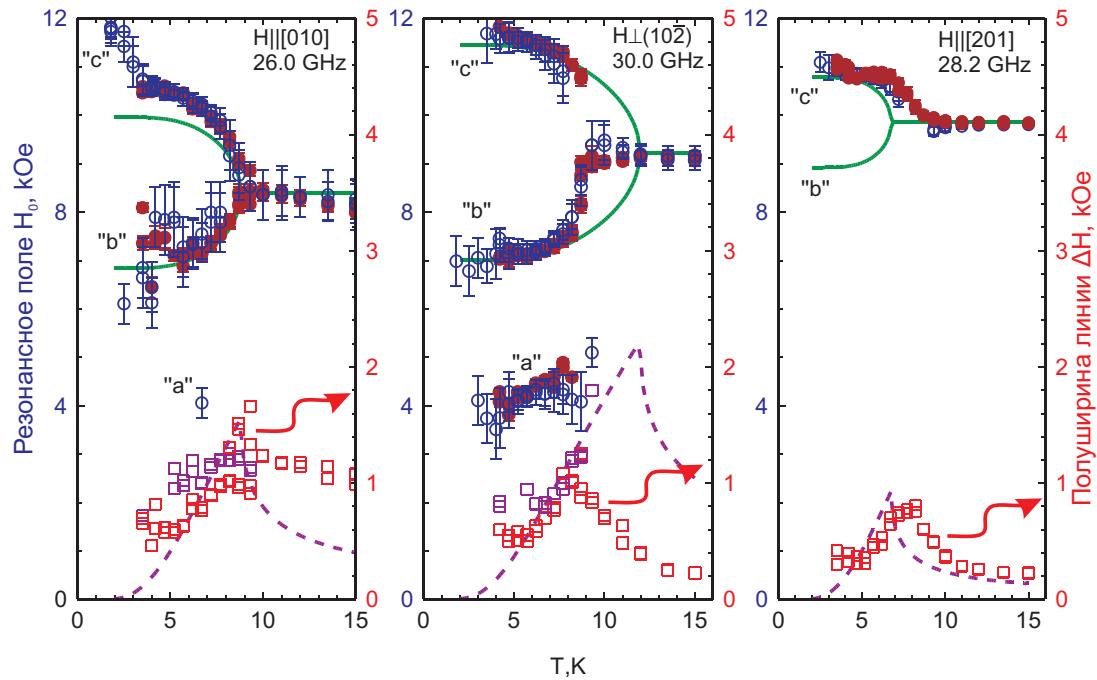


Рис. 5.13: Зависимость поля резонансного поглощения и полуширины линии магнитного резонанса от температуры в TlCuCl_3 . Шкала для поля резонансного поглощения отложена на левой оси графика, шкала для ширины линии магнитного резонанса - на правой оси. Открытые кружки — определённые визуально значения поля резонансного поглощения, закрашенные кружки — значения поля резонансного поглощения, определённые в результате подгонки спектров поглощения. Квадраты — данные для ширины линии магнитного резонанса, при наблюдении двух компонент “*b*” и “*c*” ниже температуры расщепления данные для разных компонент отличаются цветом, данные для ширины низкополевой компоненты “*a*” не приводятся. Кривые — модельные кривые, вычисленные в модели обменного сужения с температурно-зависящей обменной частотой, параметры модели описаны в тексте (сплошные кривые — значения поля резонансного поглощения, пунктирные — вклад механизма обменного сужения расщеплённого спектра в ширину линии магнитного резонанса).

пературная зависимость полуширины линии магнитного резонанса показаны на рисунке 5.13. При приближении к температуре расщепления на спектральные компоненты линия резонансного поглощения уширяется, после расщепления компоненты линии сужаются. Полученные зависимости резонансного поля и ширины линии от температуры могут быть полуколичественно* объяснены в рамках модели обменного сужения спектра ЭПР [188] (см. раздел 2.3), предполагая, что эффективная обменная частота зависит от температуры и пропорциональна концентрации термоактивированных возбуждений [194]

$$f_e = F_e \times \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) \quad (5.5)$$

где Δ — щель в спектре возбуждений (в нашем случае — “кажущаяся” щель, описывающая реальную температурную зависимость интенсивности сигнала ЭПР в интересующем нас интервале температур), а частота F_e определяется обменными интегралами в TiCuCl_3 .

При высокой температуре концентрация термоактивированных возбуждений высока, сильное взаимодействие между ними “усредняет” собственные частоты спиновой прецессии, и наблюдается одна компонента спектра ЭПР, соответствующая пределу “быстрого” обмена. При низких температурах концентрация триплетных возбуждений мала, они практически не взаимодействуют друг с другом и наблюдается разрешённая тонкая структура, соответствующая пределу “медленного” обмена. В рамках этой модели смещения расщеплённых компонент и ширины компонент спектра ЭПР описываются уравнениями (2.12), (2.13), (2.14).

Для сравнения с экспериментом мы возьмём значения расщепления главных компонент триплетного спектра, определённые при $T = 4.2$ К и эффективное значение щели равное $\Delta_{eff} = 15.4$ К. Единственным свободным параметром модели остаётся предэкспонента F_e , приведённые на рисунке 5.13 модельные кривые соответствуют обменной частоте $F_e = 26$ ГГц. Это значение обменной частоты подбиралось для наиболее точного совпадения модельного и наблюдаемого значения температуры, при которой начинает разрешаться тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений при $\mathbf{H} \parallel b$.

Видно, что имеется качественное и полуколичественное согласие модели с экспериментом. К заметным расхождениям модели обменного сужения и эксперимента можно отнести следующее:

- предсказываемые моделью обменного сужения расщепления компонент тонкой структуры достигают своего предельного значения при температуре около 4 К, в то время как эксперимент показывает заметное увеличение расщепления при дальнейшем охлаждении;
- для ориентации поля $\mathbf{H} \perp (10\bar{2})$, в которой наблюдается максимальное расщепление, предсказываемое моделью обменного сужения значение температуры, при которой разрешается тонкая структура, оказывается заметно завышено.

*Как пояснено выше, имеются существенные неучтенные эффекты: различие параметров триплетных возбуждений с разными волновыми векторами, перенормировка спектра из-за взаимодействия триплетных возбуждений, которые делают бесперспективными попытки строгого количественного описания этого эффекта.

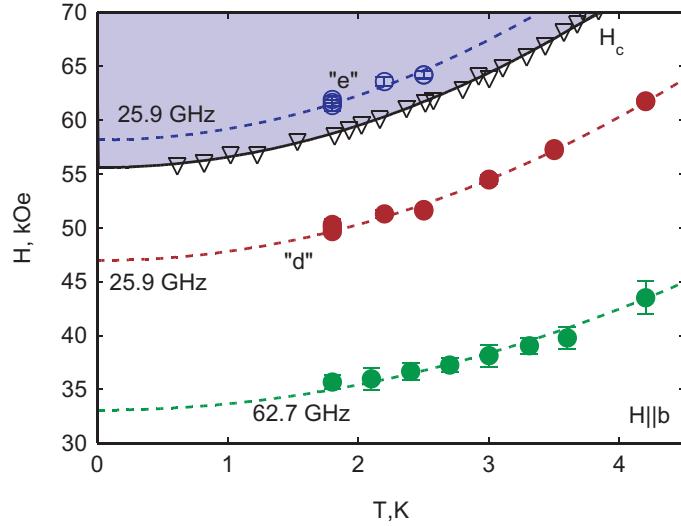


Рис. 5.14: Зависимость полей магнитного резонанса в TlCuCl_3 от температуры для синглет-триплетного перехода (компоненты “d”) и антиферромагнитного резонанса (компонента “e”) для $H \parallel b$. Открытые кружки — данные для поля антиферромагнитного резонанса при $f = 25.9$ ГГц, закрашенные кружки — данные для поля резонансного поглощения для синглет-триплетного перехода на частотах $f = 25.9$ ГГц и $f = 62.7$ ГГц. Открытые треугольники — данные для критического поля из работы [46]. Кривые — эмпирически проведённые для наглядности параболы $H = H_0(1 + (T/7.5)^2)$ (снизу вверх $H_0 = (33.1 \pm 0.8)$, (47.0 ± 0.5) , (55.6 ± 0.3) , (58 ± 1) кЭ). Цветовой заливкой выделена область существования индуцированной полем антиферромагнитной фазы.

Эти расхождения могут быть связаны с возможной перенормировкой эффективных констант анизотропии при изменении заселённости спектра с температурой, а также с тем, что в исследуемой области температур $T \sim \Delta$ и количество возбуждений становится настолько велико, что приближение уравнения (5.5) заведомо не выполняется. Это делает в данном случае бессмысленным уточнение параметров модели. Можно отметить, что модельные кривые с примерно таким же согласием с экспериментом могут быть построены для значений параметра F_e в интервале от 20 до 40 ГГц: изменение предэкспоненты некритично влияет на разброс температур, при которых разрешается тонкая структура спектра ЭПР в разных ориентациях поля. Использование в уравнении (5.5) величины низкотемпературной щели $\Delta = 7.7$ К приводит к качественно похожему результату, но при этом заметно увеличивается различие предсказываемой в модели и наблюдаемой температуры, при которой разрешается тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений в разных ориентациях поля.

5.3.3 Влияние температуры на положение высокополевых мод магнитного резонанса

Высокополевые моды “d” и “e” не демонстрируют термоактивационного поведения. Мода “d”, расположенная при $H < H_{c1}$, связана с синглет-триплетными переходами, мода “e”, расположенная при $H > H_{c1}$, связана с антиферромагнитным резонансом.

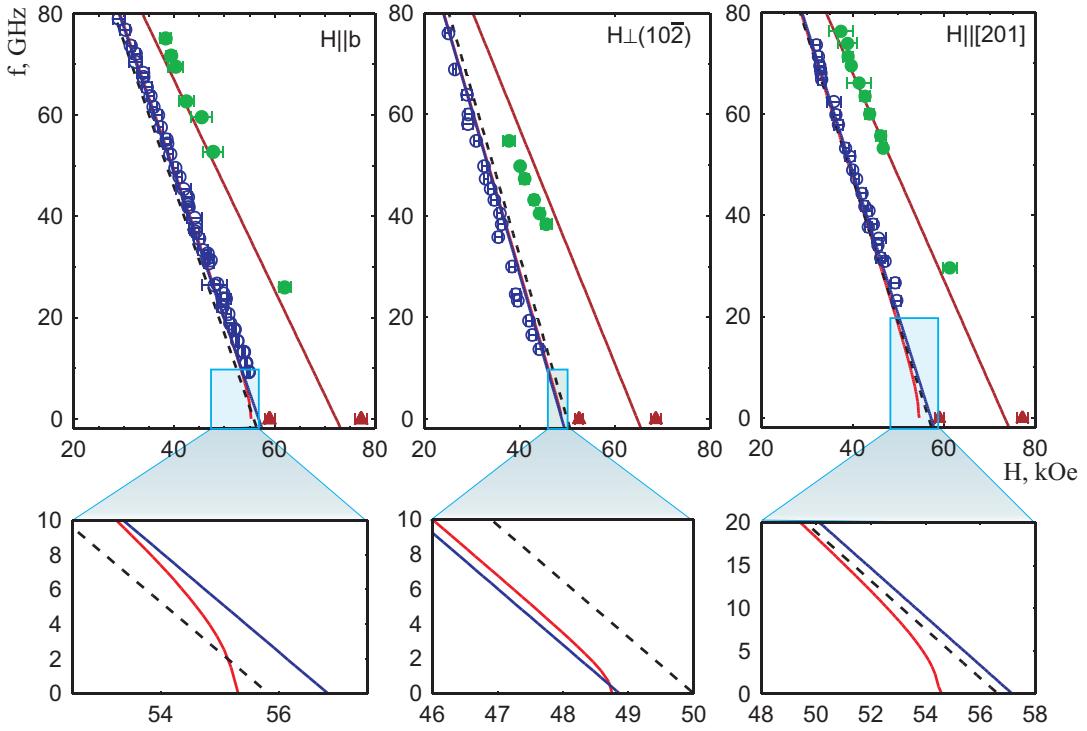


Рис. 5.15: Верхний ряд графиков: Частотно-полевые диаграммы для синглет-триплетных переходов в TlCuCl_3 (мода “d”). Открытые кружки — экспериментальные данные определённые при $T = 1.3\ldots 1.8$ К, закрашенные кружки — экспериментальные данные определённые при $T = 4.2$ К, треугольники — значения критического поля, определённые из статических измерений [142]. Пунктирные прямые — обменное приближение; сплошные прямые, проходящие через низкотемпературные данные — результаты применения модели эффективной анизотропии; нелинейные кривые, проходящие через низкотемпературные данные — результаты применения гидродинамической модели, совмещённой в малых полях с моделью эффективной анизотропии; прямые, проходящие через высокотемпературные данные — эмпирические прямые $f = (\tilde{\Delta} - \alpha \times g\mu_B H)/h$ с приведёнными в тексте параметрами. Нижний ряд графиков: увеличенные фрагменты модельных частотно-полевых диаграмм для демонстрации различия предсказаний различных моделей.

женная при $H > H_{c1}$, является модой антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе.

Положение поля резонансного поглощения для высокополевых мод магнитного резонанса заметно зависит от температуры, эти зависимости для одной из ориентаций приложенного поля показаны на рисунке 5.14. С точностью эксперимента в этой области температур и зависимость критического поля от температуры, и зависимость резонансных полей компонент “d” и “e” следует эмпирическому закону

$$H(T) \propto (1 + (T/T^*)^2) \quad (5.6)$$

с характерной температурой $T^* = 7.5$ К.

Зависимость от температуры поля антиферромагнитного резонанса (мода “e”) простой интерпретации не имеет. Качественно, рост поля антиферромагнитного резонанса на данной частоте представляется естественным при учёте роста поля перехода в антиферромагнитно упорядоченное состояние с температурой (см. фазовую диаграмму на рис. 5.5).

Зависимость критического поля от температуры может быть получена в модели бозеконденсации магнонов [5] (см. 1.3.2), эта модель предсказывает зависимость $(H_{c1} - H_{c1}^{(0)}) \propto T^\phi$ с экспонентой $\phi = 3/2$. Измеряемые экспериментально значения параметра экспоненты ϕ зависят от используемого интервала температур: при использовании для подгонки интервала температур до 4...5 К $\phi = 2.1$ при [46], а при использовании для подгонки интервала температур ниже 1.5...2 К $\phi \approx 1.5$ [142, 147, 228]. Таким образом, наблюдаемая в наших экспериментах квадратичная зависимость (5.6) в интервале температур ниже 4.2 К соответствует известным результатам.

Наблюданное поведение поля резонансного поглощения для моды “d” при изменении температуры можно интерпретировать как сохранение величины щели Δ при изменении с температурой критического поля H_{c1} . Действительно, в обменном приближении (3.2) для частоты синглет-триплетного перехода можно записать:

$$hf = \Delta - g\mu_B H = \Delta \left[1 - \frac{H(T)}{H_{c1}(T)} \right], \quad (5.7)$$

а с точностью эксперимента (см. рис. 5.14 и (5.6)) температурные зависимости $H(T)$ и $H_{c1}(T)$ сокращаются. Такая интерпретация предполагает, что эффективный g -фактор, описывающий наклон частотно-полевой зависимости для наблюдаемых синглет-триплетных переходов, оказывается зависящим от температуры.

Частотно-полевые диаграммы для синглет-триплетного перехода “d”, измеренные при различных температурах, показаны на рисунке 5.15. Для анализа воспользуемся значениями g -фактора и параметров эффективной анизотропии при $T = 1.3...1.8$ К, найденными при анализе спектра триплетных возбуждений и найдём значение щели, наилучшим образом согласующееся со всеми измеренными частотно-полевыми зависимостями (см. (1.16)): $\Delta/h = (156 \pm 2)$ ГГц.

Средняя энергия расщеплённых триплетных подуровней равна при этом $\Delta_0/h = (161 \pm 2)$ ГГц, что соответствует величине щели (7.7 ± 0.1) К, в очень хорошем согласии с известным значением. Для сравнения на рисунке 5.15 показаны зависимость энергии нижнего триплетного подуровня от поля в рамках обменного приближения (3.2) $f = (\Delta_0 - g\mu_B H)/h$ и в рамках модели эффективной анизотропии (1.20).

При повышении температуры увеличивается значение критического поля, но частотно-полевая зависимость для синглет-триплетного перехода остаётся линейной при нагреве до 4.2 К (рисунок 5.15). Зависимости $f(H)$ для всех трёх изученных ориентаций удовлетворительно описываются зависимостью:

$$hf = \tilde{\Delta}(T) - \alpha(T) \times g\mu_B H \quad (5.8)$$

где g — низкотемпературное значение g -фактора для данной ориентации, а щель $\tilde{\Delta}(4.2\text{K})/h = (150 \pm 7)$ ГГц и масштабный множитель $\alpha(4.2\text{K}) = (0.72 \pm 0.07)$ одинаковы для всех ориентаций.

Таким образом, полученные результаты указывают, что температурная зависимость критического поля H_{c1} действительно сопровождается перенормировкой наклона зависимости нижнего триплетного подуровня от магнитного поля. При этом никакого изменения g -фактора для внутритриплетных переходов не наблюдается. Теоретического объяснения этого эффекта нет, его описание, по-видимому, потребует учёта перенормировки энергии всех триплетных подуровней с ростом концентрации триплетных возбуждений.

5.3.4 Антиферромагнитный резонанс в индуцированной полем упорядоченной фазе: качественные результаты

В поле, превышающем поле закрытия спиновой щели, в TlCuCl_3 на низких частотах наблюдается возникновение ещё одной моды магнитного резонанса (мода “е” на рис. 5.9). Эта мода связана с магнитным резонансом в индуцированной полем антиферромагнитной фазе, наблюдаемые поля резонансного поглощения и частоты магнитного резонанса демонстрируют зависимость от направления приложенного магнитного поля.

Более подробно частотно-полевые зависимости для магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе TlCuCl_3 и в окрестности критического поля показаны на рисунке 5.16. Оказалось, что при переходе к нормированному на поле перехода полю и некотором масштабировании по оси частот, для всех изученных ориентаций приложенного магнитного поля экспериментальные данные ложатся на общую универсальную функциональную зависимость, которая с точностью эксперимента может быть описана критическим поведением

$$f = a (H/H_c - 1)^\alpha \quad (5.9)$$

с параметрами $a = (65 \pm 3)$ ГГц и $\alpha = (0.35 \pm 0.03)$. Измеренная методом нейтронной дифрак-

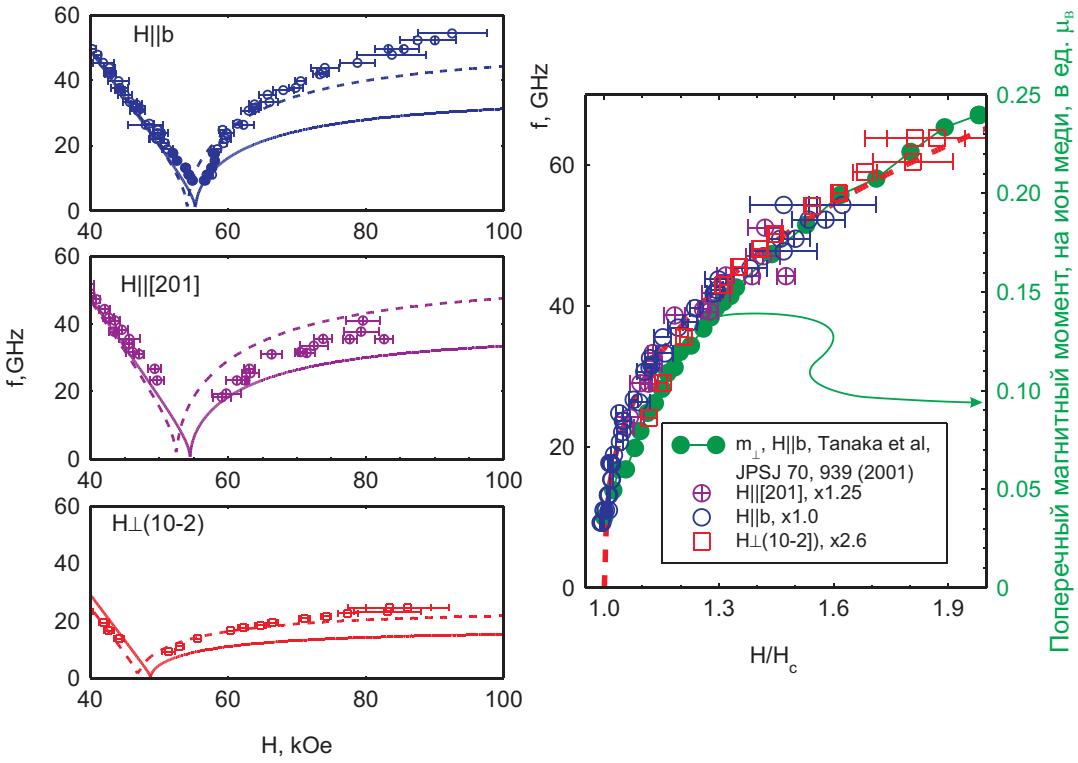


Рис. 5.16: Слева: частотно-полевые зависимости магнитного резонанса в различных ориентациях магнитного поля выше критического поля и в его окрестности для $TlCuCl_3$ (моды “d” и “e”) при $T = 1.3\dots1.8$ К. Символы — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчёт в рамках гидродинамической модели, пунктирные кривые — расчёт с увеличенными вдвое параметрами анизотропии гидродинамической модели. Справа: масштабирование частотно-полевых зависимостей антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе. Открытые символы (левая ось ординат) — частотно-полевые зависимости магнитного резонанса, данные для разных ориентаций поля отмасштабированы по оси ординат с указанным в легенде коэффициентом; закрашенные символы (правая ось ординат) — зависимость антиферромагнитного параметра порядка (поперечной к полю намагниченности на ион меди) от магнитного поля при $T = 1.9$ К и $H \parallel b$ по данным нейтронной дифракции из работы [228]; пунктирная кривая — феноменологическая кривая $f = a(H/H_c - 1)^\alpha$ с параметрами $a = (65 \pm 3)$ ГГц и $\alpha = (0.35 \pm 0.03)$

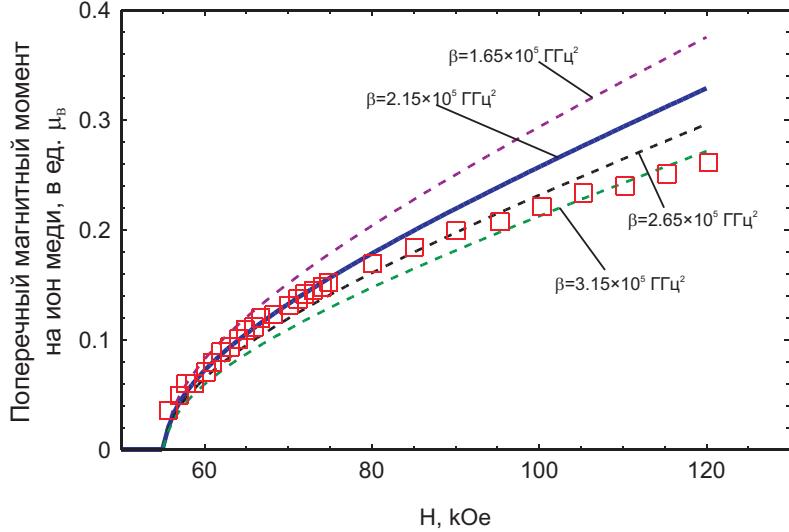


Рис. 5.17: Подбор величины параметра β , определяющего величину параметра порядка, при применении гидродинамической модели к описанию частот магнитного резонанса в $TlCuCl_3$. Символы: экспериментальные данные для зависимости поперечной к полю намагниченности на ион меди от магнитного поля при $T = 1.9$ К и $H \parallel b$ по данным нейтронной дифракции из работы [228]; сплошная кривая — вычислённая в рамках гидродинамической модели зависимость параметра порядка от магнитного поля для принятого в модельных расчётах значения параметра β ; пунктирные кривые — аналогичные расчёты для близких по величине значений параметра β .

ции зависимость поперечной к полю компоненты магнитного момента ионов меди [228], которая имеет смысл традиционной намагниченности подрешетки для индуцированного полем антиферромагнитного состояния, демонстрирует близкое поведение и с точностью эксперимента нельзя достоверно обнаружить различие в зависимости $f(H)$ и $m_\perp(H)$.

Такое масштабирование частотно-полевых зависимостей во всех ориентациях и близость функциональных зависимостей $f(H)$ и $m_\perp(H)$ соответствует качественной интерпретации, описанной в разделе 3.3: колебания развитого параметра порядка соответствуют низкочастотной моде “обычного” антиферромагнетика $f \sim \sqrt{H_A H_E}$.

5.3.5 Применение гидродинамической модели для описания частот магнитного резонанса в $TlCuCl_3$

Теоретическая модель, развитая А.М.Фарутиным и В.И.Марченко [7] (гидродинамическая модель), позволяет систематически описать полевые зависимости энергетический уровней спин-щелевого парамагнетика (и, соответственно, частотно-полевые диаграммы магнитного резонанса) как при $H < H_{c1}$, так и при $H > H_{c1}$. Основные детали применения этой модели описаны в разделе 1.3.4.

Параметры гидродинамической модели были выбраны в соответствии с обеспечивающими в

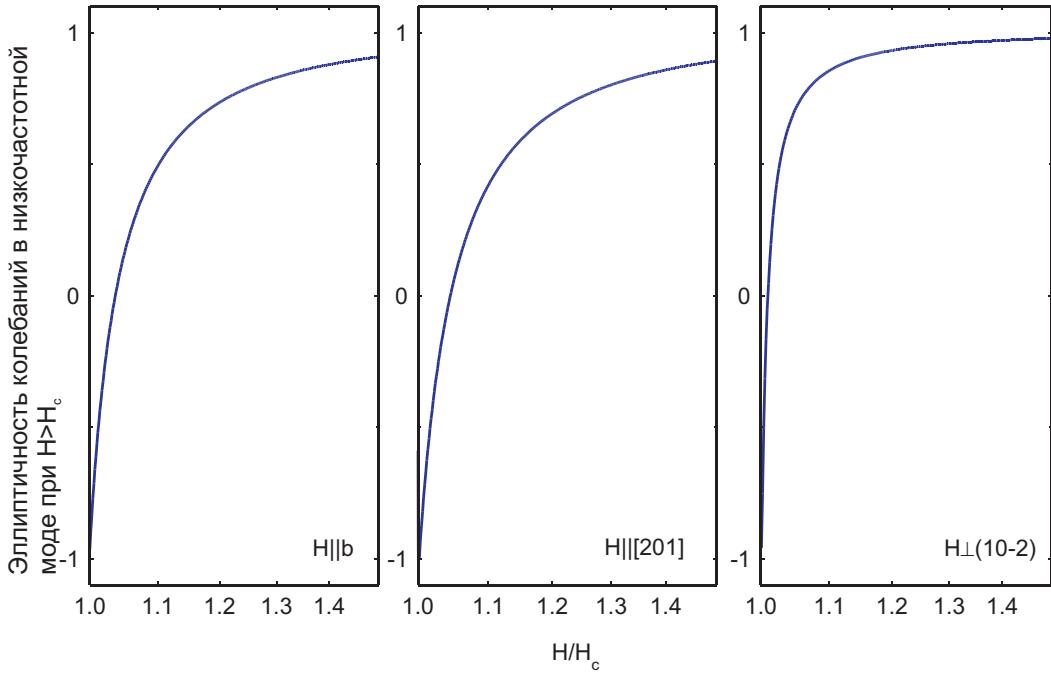


Рис. 5.18: Вычисленная в рамках гидродинамической модели для принятых для TlCuCl_3 значений параметров степень эллиптичности для колебаний низкочастотной моды $\varepsilon = (A_\perp^2 - A_\parallel^2)/(A_\perp^2 + A_\parallel^2)$ для различных ориентаций приложенного поля.

малом поле совпадение с результатами модели одноионной анизотропии соотношениями (1.27). При анализе дополнительно учитывалась анизотропия g -фактора, для компактности анализа и в отсутствие детальных угловых зависимостей предположим, что g -тензор одноосный и его главная ось направлена вдоль направления $\mathbf{n}_{(10\bar{2})}$. Тогда значения $g_\parallel = 2.30$ и $g_\perp = 2.045$ будут достаточно хорошей оценкой главных значений g -тензора.* Для учёта поправок, связанных с одноосной анизотропией g -фактора, к лагранжиану гидродинамической модели (1.22) и (1.23) нужно добавить слагаемое вида [156]:

$$\mathcal{L}_{rel2} = \xi(\gamma^2 H_{Z_g}^2 \boldsymbol{\eta}^2 - \gamma^2 (\mathbf{H}\boldsymbol{\eta}) H_{Z_g} \eta_{Z_g} + \gamma H_{Z_g} [\dot{\boldsymbol{\eta}} \times \boldsymbol{\eta}]_{Z_g}) \quad (5.10)$$

где параметр $\xi = (g_\parallel/g_\perp - 1)$ отражает осевую анизотропию g -фактора. Это не единственно возможный инвариант, допускаемый низкой моноклинной симметрией (например, $\dot{\eta}_\alpha \dot{\eta}_\beta$, $[\boldsymbol{\eta} \times \dot{\boldsymbol{\eta}}]_\alpha H_\beta$, $(\mathbf{H}\boldsymbol{\eta}) H_\alpha \eta_\beta$, $H^2 \eta_\alpha \eta_\beta$, $\boldsymbol{\eta}^2 H_\alpha H_\beta$). Выделенная комбинация в модельном случае отсутствия эффективной анизотропии ($b_1 = b_2 = 0$) приводит к линейной зависимости триплетных подуровней от поля с анизотропным наклоном этих зависимостей.

Итоговое уравнение динамики в гидродинамической модели имеет вид

* Симметрия кристалла требует только, чтобы одна ось усреднённого g -тензора была направлена вдоль оси b . Выбор направления в плоскости сделан с использованием близости наблюдаемого значения g -фактора 2.30 к типичному экстремальному значению для ионов меди Cu^{2+} .

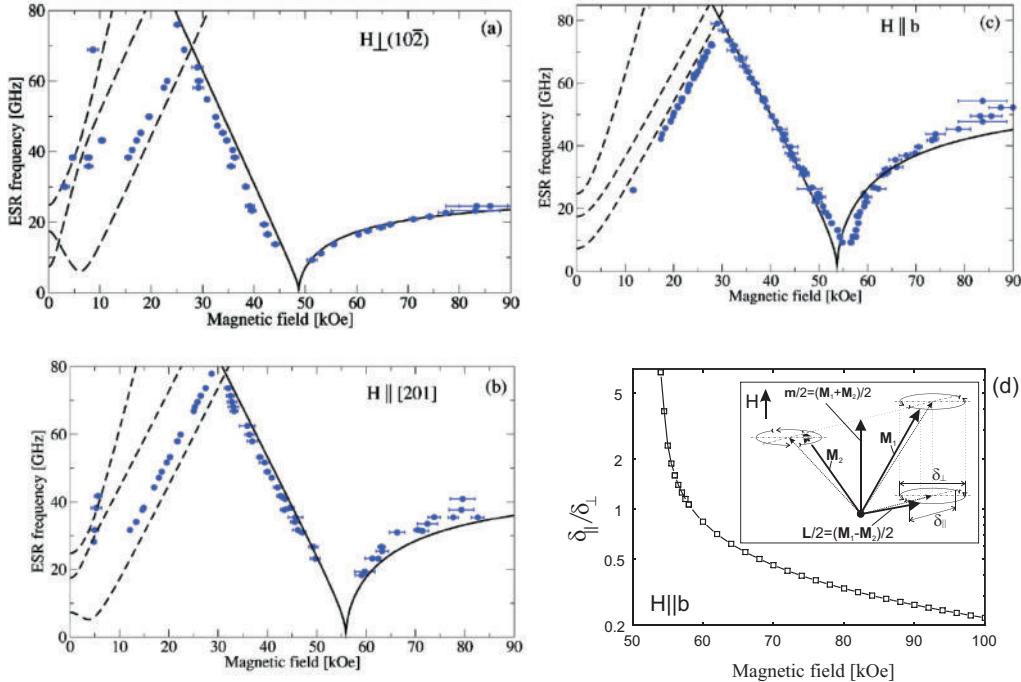


Рис. 5.19: Панели (а), (б), (с) — частотно-полевые зависимости магнитного резонанса для TlCuCl_3 (данные автора) и их описание в димерной модели А.Колежука, из работы [211]. Панель (д): вычисленное в рамках димерной модели А.Колежука отношение поляризаций колебаний параметра порядка для $\mathbf{H} \parallel b$, из работы [212].

$$\begin{aligned}
& \ddot{\boldsymbol{\eta}} + 2\gamma[\dot{\boldsymbol{\eta}} \times \mathbf{H}] - \gamma^2 H^2 \boldsymbol{\eta} + \gamma^2 \mathbf{H}(\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{H}) + A\boldsymbol{\eta} - \\
& - b_1 \begin{pmatrix} \eta_{X_A} \\ \eta_{Y_A} \\ -2\eta_{Z_A} \end{pmatrix} - b_2 \begin{pmatrix} \eta_{X_A} \\ -\eta_{Y_A} \\ 0 \end{pmatrix} - 2\xi\gamma^2(\mathbf{H}\mathbf{Z}_g)^2\boldsymbol{\eta} + \\
& + \xi\gamma^2(\mathbf{H}\mathbf{Z}_g)((\boldsymbol{\eta}\mathbf{Z}_g)\mathbf{H} + (\boldsymbol{\eta}\mathbf{H})\mathbf{Z}_g) - \\
& - 2\xi\gamma(\mathbf{H}\mathbf{Z}_g)[\mathbf{Z}_g \times \dot{\boldsymbol{\eta}}] = 0. \tag{5.11}
\end{aligned}$$

ниже первого критического поля равновесное значение параметра $\boldsymbol{\eta} = 0$, подстановкой малых колебаний получаем уравнение на частоты собственных колебаний, которое решаем численно для интересующих нас ориентаций поля. Результаты моделирования показаны на рисунке 5.15. Использованные параметры гидродинамической модели: * $A = 26070 \text{ ГГц}^2$, $b_1 = -860 \text{ ГГц}^2$, $b_2 = 1900 \text{ ГГц}^2$, $\xi = 0.125$, $\gamma = 2.863 \text{ ГГц}/\text{кЭ}$.

*Хотя уравнение (5.11), строго говоря, приводит к уравнениям для циклической частоты колебаний ω , для сравнения с экспериментом удобнее вычислять сразу “обычную” частоту f . Этот переход сводится к перенормировке гиromагнитного отношения γ на 2π : если γ выражается в единицах ГГц/кЭ, обычных для ЭПР, то параметры модели A и $b_{1,2}$ будут иметь удобную размерность ГГц 2 .

Ожидаемое различие предсказаний гидродинамической модели и модели эффективной анизотропии в области параметров, доступной в эксперименте оказалось несущественным. Как показано на рис. 5.15, для относительно слабых анизотропных взаимодействий в TlCuCl_3 нелинейность гидродинамической модели вблизи поля закрытия спиновой щели проявляется на частотах менее 10 ГГц. При этом даже на низких частотах различие предсказаний гидродинамической модели и модели эффективной анизотропии оказывается в пределах ширины линии магнитного резонанса для синглет-триплетных переходов.

Таким образом, гидродинамическая модель не даёт преимущества в описании экспериментальных данных при $H < H_{c1}$ в случае TlCuCl_3 , однако она также позволяет описать и моды магнитного резонанса в упорядоченной фазе при $H > H_{c1}$. Распространение этой модели в упорядоченную фазу не требует ввода новых констант, за исключением определяющей величину параметра порядка константы β перед четвёртой степенью параметра порядка η^4 (уравнение (1.22)). Как обсуждалось (см. (1.32), (1.33)), этот параметр не входит в выражения для частот колебаний независимо, поэтому его конкретный выбор является соглашением о нормировке параметра порядка. В дальнейшем анализе будет принято значение $\beta = 2.15 \times 10^5$ ГГц², которое достаточно близко воспроизводит зависимость от поля обезразмеренной (выраженной в единицах магнетона Бора) поперечной намагниченности (рисунок 5.17).

Вычисление модельных результатов проводилось численно для интересующих нас ориентаций поля, следуя описанному в разделе 1.3.4 алгоритму: минимизацией потенциальной энергии (с учётом связанного с анизотропией g -фактора вклада (5.10)) ищется равновесная ориентация параметра порядка η_0 , а потом вблизи найденного положения равновесия ищутся собственные частоты малых колебаний и их поляризации. К уравнению 5.11 добавляется слагаемое $4\beta\eta^2\eta$, после линеаризации по малым колебаниям $\delta\eta$ останется линейная по колебаниям часть $4\beta[\eta_0^2\delta\eta + 2(\eta_0\delta\eta)\eta_0]$.

Результаты моделирования частот антиферромагнитного резонанса показаны на рис. 5.16. Видно, что хотя есть качественное согласие по возникновению ненулевой частоты и соотношению частот в разных ориентациях, вычисленные результаты оказываются примерно в два раза меньше наблюдаемых. Для сравнения, на этом же рисунке показаны результаты моделирования для удвоенных значений параметров анизотропии $b_{1,2}$, которые лучше соответствуют наблюдаемым данным. В работе [7] параметры гидродинамической модели подбирались так, что удавалось воспроизвести частоты антиферромагнитного резонанса во всех трёх ориентациях, но при этом не проводилось одновременное сравнение с частотами внутритриплетных переходов. Удвоение параметров анизотропии, очевидно, существенно ухудшит согласие модели с данными для внутритриплетных переходов (см. рис. 5.11), которые представляются более надежными для определения параметров анизотропии.

Это различие может быть связано с несколькими причинами: недостаточность данных для определения ориентации осей анизотропии и полностью модельно-независимого определения

параметров эффективной анизотропии для триплетных возбуждений; заметная заселённость триплетных уровней при температуре эксперимента и взаимодействие триплетных возбуждений друг с другом, приводящее к перенормировке параметров анизотропии, возможно по-разному проявляющейся в малых и больших полях; необходимость учёта других анизотропных инвариантов, допускаемых низкой симметрией $TlCuCl_3$. Надёжно устраниТЬ эти возможные причины при проведении экспериментов не удалось, поэтому подбор параметров модели для чуть более лучшего согласия с экспериментом во всём диапазоне полей не является оправданным. В то же время качественное согласие с экспериментом несомненно.

Модельные расчёты также позволяют найти равновесные ориентации параметра порядка в упорядоченной фазе и поляризацию колебаний параметра порядка в различных ветвях спектра. Для $\mathbf{H} \parallel b$ получаем $\boldsymbol{\eta}_0 \parallel X_A$, как и закладывалось при выборе осей в плоскости (ac), для обеих ориентаций $\mathbf{H} \perp b$ получим $\boldsymbol{\eta}_0 \parallel Z_A$ ($\boldsymbol{\eta}_0 \parallel b$). Это соответствует определённым для триплетных возбуждений параметрам анизотропии: для триплетных возбуждений эффективная анизотропия практически число легкоосная с лёгкой осью вдоль Y_A , при переходе в упорядоченную фазу происходит “инверсия” анизотропии (см. (1.29)) и в индуцированной полем антиферромагнитной фазе возникает почти легкоплоскостная анизотропия в плоскости ($X_A Z_A$).

Использованная теоретическая модель позволяет также вычислить поляризацию колебаний параметра порядка. Для этого были вычислены для параметров $TlCuCl_3$ не только собственные частоты, но и собственные вектора колебаний. Поляризация колебаний параметра порядка в низкочастотной моде существенно меняется с полем. Для описания этого изменения удобно ввести параметр эллиптичности колебаний

$$\varepsilon = (A_\perp^2 - A_\parallel^2)/(A_\perp^2 + A_\parallel^2) \quad (5.12)$$

где A_\perp и A_\parallel амплитуды поперечной и продольной относительно приложенного поля компонент колебаний. При таком определении $\varepsilon = -1$ для чисто продольных колебаний, $\varepsilon = 1$ для чисто поперечных колебаний и $\varepsilon = 0$ если амплитуды двух типов колебаний равны. Зависимость этого параметра от поля вычислена в рамках гидродинамической модели для всех трёх изученных ориентаций и приведена на рисунке 5.18. Видно, что сразу после поля перехода колебания начинаются как продольные, а в большом поле становятся практически чисто поперечными. Поперечность низкочастотных колебаний в большом поле поддерживает “наивную” аналогию этой моды колебаний с независящей от поля ветвью обычного антиферромагнитного резонанса в двухподрешёточном антиферромагнетике. Для случая одноосной анизотропии характерное отклонение приложенного поля от поля наступления индуцированного антиферромагнитного порядка, в котором существенно меняется поляризация колебаний низкочастотной моды может быть оценено (1.35): $\frac{\delta H}{H_c} \simeq \frac{b}{\gamma^2 H_c^2}$, для $b \sim 1000 \text{ ГГц}^2$ и $H_c \sim 50 \text{ кЭ}$ это даёт оценку $\delta H \sim 0.04 H_c$, близкую к результатам моделирования. Экспериментально определить поляризацию колебаний антиферромагнитного параметра порядка в опытах по магнитному резонансу оказывается

невозможно.

В работах с участием автора [211, 212] А.К.Колежуком* была предложена другая модель для описания экспериментальных данных. Эта модель выделяет димеры как структурные блоки $TlCuCl_3$ и вычисляет спектры возбуждений в предположении, что коллективные возбуждения могут быть описаны как волны в пространстве параметров, описывающих смешивание волновых функций одного димера, что в некоторой степени аналогично описанию спиновых волн. Такой подход использует параметры микроскопических обменных связей, что даёт большее число независимых параметров. Однако, надо отметить (см. рис. 5.19) достигнутое при этом согласие также не может одновременно описать данные для антиферромагнитного резонанса и для тонкой структуры спектра триплетных возбуждений: при подгонке был отдан приоритет данным для частот антиферромагнитного резонанса, при этом модельные кривые для внутритриплетных переходов предсказывают заметно отличное расщепление. Также в этой модели впервые был проанализирован вопрос о поляризации колебаний моды антиферромагнитного резонанса (рис. 5.19) с результатом, аналогичным обсуждавшемуся выше: сразу после перехода в индуцированное упорядоченное состояние низкочастотная мода соответствует практически чисто продольным колебаниям ненасыщенного параметра порядка.

5.4 Выводы

При помощи методики спектроскопии магнитного резонанса в спин-щелевом парамагнетике с трёхмерной решёткой обменных связей $TlCuCl_3$ обнаружена тонкая структура триплетных подуровней элементарных возбуждений, определены параметры расщепления триплетных подуровней. Зависимость параметров тонкой структуры спектра триплетных возбуждений от температуры частично описывается в модели обменного сужения. Обнаружено связанное с синглет-триплетными переходами резонансное поглощение при $H < H_{c1}$ и обнаружен эффект перенормировки полевой зависимости нижнего триплетного подуровня при изменении температуры. Выше первого критического поля обнаружено появление неголдстоуновской моды антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе.

Экспериментально подтверждено наличие “инверсии” эффективной анизотропии при переходе из парамагнитной фазе при $H < H_{c1}$ в индуцированную полем антиферромагнитно-упорядоченную фазу при $H > H_{c1}$: лёгкая ось антиферромагнитно-упорядоченной фазы является трудной осью анизотропии для триплетных возбуждений парамагнитной фазы.

В рамках гидродинамической модели получено описание частотно-полевых зависимостей магнитного резонанса как при $H < H_{c1}$ так и при $H > H_{c1}$. Показано, что выбор параметров модели, обеспечивающий максимально точное описание тонкой структуры спектра при $H < H_{c1}$, даёт полукаличественное описание частот антиферромагнитного резонанса при $H > H_{c1}$.

*Институт магнетизма, НАН Украины; Institut für Theoretische Physik, Universität Hannover, Germany

Необъяснёнными остаются зависимость параметров тонкой структуры спектра от температуры ниже 4.2 К, возможно связанная с усреднением параметров эффективной анизотропии по заселённой части спектра, и перенормировка наклона частотно-полевой зависимости синглет-триплетного перехода при изменении температуры.

Результаты представленных в этой главе исследований опубликованы в работах [150, 211, 212, 216, 229] (соответственно, [C15], [C14], [C12], [C13], [C11] из списка публикаций на стр. 11-12).

Глава 6

РНСС: двумерная система связанных димеров

Соединение РНСС (химическая формула $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$) является удобным для исследования примером спин-щелевого парамагнетика с щелью $\Delta \sim 1$ мэВ и слабыми анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями [8].

В этой главе приводятся результаты автора, полученные с помощью методики спектроскопии магнитного резонанса [156, 230]. Экспериментально обнаружена тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений, анализ угловых зависимостей тонкой структуры спектров резонансного поглощения позволил полностью установить параметры эффективной анизотропии для триплетных возбуждений (в том числе, независимо определить направления осей эффективной анизотропии). В индуцированной полем антиферромагнитной фазе обнаружен сигнал неголдстоуновской низкочастотной моды антиферромагнитного резонанса. Экспериментально изучены режимы релаксации спиновой прецессии как в пределе разреженного газа возбуждений при низких температурах, так и в высокотемпературном режиме. Получено описание частот магнитного резонанса как выше, так и ниже поля закрытия спиновой щели в рамках гидродинамической модели.

6.1 Структура и свойства РНСС

Металл-органическое соединение $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$, сокращённо обозначаемое в литературе РНСС[†], было впервые синтезировано и изучено в конце 80-х годов XX века [231, 234]. В структуре этого соединения в плоскости (*ac*) триклинико-призматического кристалла[‡] формируются слои из “блоков” Cu_2Cl_6 , разделённые органическими молекулами (рис. 6.1). Все ионы меди симметрийно эквивалентны, в димере Cu_2Cl_6 два иона меди связаны операцией инверсии. В работе использовались

[†]piperazinium hexadichlorocuprate в англоязычной химической номенклатуре

[‡]В диссертации используются обозначения осей и углов, принятые в работах [8, 231]. В работе [234] используется другой порядок обозначения осей и выбираются острые углы между осями.

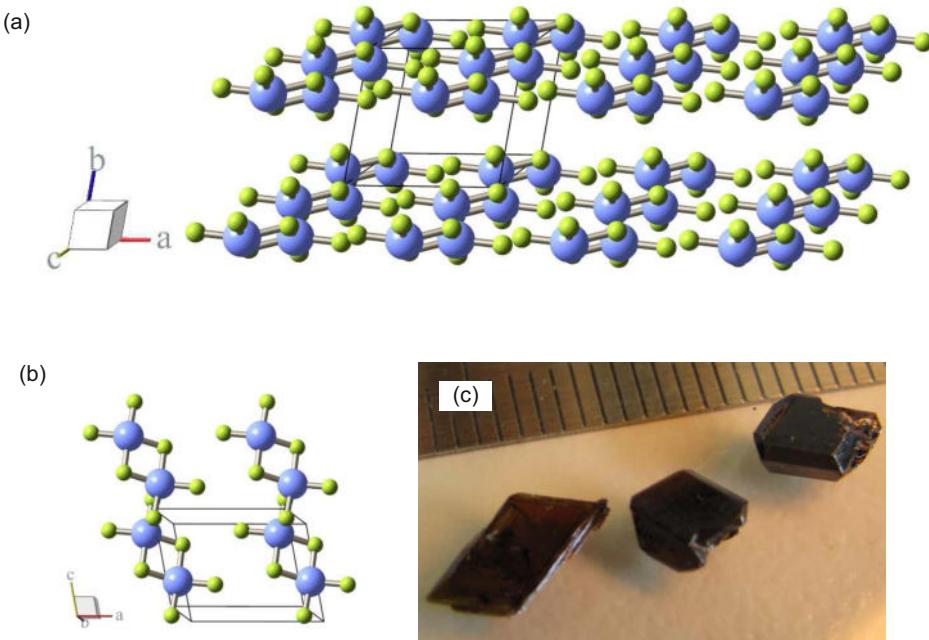


Рис. 6.1: (а) Фрагмент кристаллической структуры РНСС ($(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$). Показаны только ионы меди (большие шары) и хлора (маленькие шары), для наглядности выделены связи в димере Cu_2Cl_6 . (б) Фрагмент двумерного слоя в плоскости (ac) . (с) Внешний вид кристаллов РНСС с естественной огранкой. Рисунки и фотографии автора.

криSTALLы РНСС, выращенные из раствора простой кристаллизацией или методом температурного градиента в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной высшей технической школы Цюриха (руководитель лаборатории проф. А.Желудев) [235]. Образцы имели естественную огранку (см. рис. 6.1) с развитой плоскостью нормальной к направлению a^* и чётко выделенными направлениями c (длинная сторона развитой грани) и $(b+c)$ (короткая сторона развитой грани), что облегчало их монтаж в условиях эксперимента. Размер использованных образцов составлял от нескольких кубических миллиметров до примерно половины кубического сантиметра. Кристаллы РНСС стабильны при атмосферных условиях и не демонстрируют видимой деградации в течение нескольких лет, а также хорошо переносят многократное охлаждение во время низкотемпературного эксперимента.

Уже в первых работах [231, 234] было обнаружено экспоненциальное вымерзание намагниченности при температурах ниже 10К, говорящее о присутствии щели в спектре возбуждений. Изначально это поведение восприимчивости авторы описывали в модели спиновой цепочки с альтернированным обменным взаимодействием. При изучении спектра триплетных возбуждений методом неупругого рассеяния нейtronов [8, 232] подтвердился щелевой характер спектра элементарных возбуждений. Величина щели составляет $\Delta = 1.021$ мэВ, минимум энергии достигается на “антиферромагнитном” волновом векторе $Q = (0.5; 0; 0.5)$ (рис. 6.2). Измеренные дисперсионные кривые для распространяющихся в разных направлениях возбуждений демон-

Таблица 6.1: Параметры кристаллической структуры PHCC ($(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$), по данным работ [8, 231]. Позиции атомов водорода не указаны.

Группа симметрии:	$P\bar{1}$ (C_i^1 , No.2)		
a	7.984 Å		
b	7.054 Å		
c	6.104 Å		
α	111.23°		
β	99.95°		
γ	81.26°		
	x	y	z
Cu	0.0935	-0.0599	0.2457
Cl1	0.1550	0.1183	0.6486
Cl2	-0.0272	0.2655	0.1353
Cl3	-0.3761	-0.1016	0.2078
N	0.4180	0.6864	0.6489
C1	0.3120	0.5221	0.4703
C2	0.5869	0.5973	0.7364

стрируют двумерный характер спиновой подсистемы PHCC, при этом для описания наблюдаемых дисперсионных кривых потребовалось учитывать от 6 до 8 обменных связей в плоскости (ac) (рис. 6.2). Наиболее сильной оказывается антиферромагнитная обменная связь в димере Cu_2Cl_6 , отдельно показанном на рис. 6.1, но эти димеры оказываются сильно связаны друг с другом во всех направлениях в плоскости.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры, измеренная на одном из образцов исследованной серии, показана на рисунке 6.3. Магнитная восприимчивость демонстрирует широкий максимум при температуре (15 ± 1) К, такой ход восприимчивости качественно похож на температурную зависимость восприимчивости антиферромагнитного димера и типичен для всех спин-щелевых систем. При высоких температурах восприимчивость следует закону Кюри-Вейса с температурой Кюри-Вейса $\Theta = (18 \pm 1)$ К, а ниже 10 К демонстрирует экспоненциальное вымерзание восприимчивости при охлаждении $\chi \propto e^{-\Delta/T}$ с щелью $\Delta = (12.0 \pm 1.5)$ К. Характерный масштаб обменных интегралов, задающих температуру Кюри-Вейса, и определённая из измерений магнитной восприимчивости величина щели в спектре находятся в хорошем согласии с результатами нейтронных экспериментов. Остаточная восприимчивость использованных в работе образцов PHCC при температуре 2 К соответствует концентрации случайных парамагнитных примесей и дефектов не более 4×10^{-4} примесей с $S = 1/2$ и $g = 2.00$ на ион меди.

Низкотемпературные кривые намагничивания демонстрируют ожидаемое для спин-щелевого парамагнетика поведение с двумя критическими полями (рис. 6.4). Значения первого критического поля и поля насыщения демонстрируют небольшую анизотропию, в основном связанную с анизотропией g -фактора ионов меди, на что указывает близость отношений

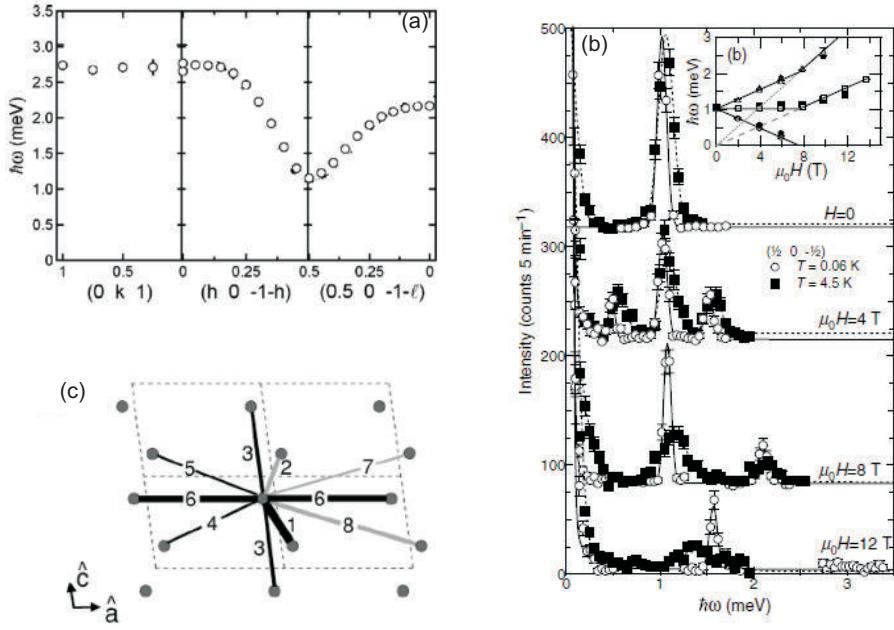


Рис. 6.2: (а) Примеры измеренных в РНСС дисперсионных кривых магнитных возбуждений в нулевом поле (б) Расщепление спектра триплетных возбуждений РНСС в минимуме спектра $(0.5; 0; \overline{0.5})$ в магнитном поле (с) Рассматриваемые при описании дисперсионных кривых обменные связи. Рисунок на основе рисунков из работ [8, 232].

критических полей в различных ориентациях приложенного поля: $H_{c1}(\mathbf{H}||b)/H_{c2}(\mathbf{H}||b) = 0.203$, $H_{c1}(\mathbf{H}||c)/H_{c2}(\mathbf{H}||c) = 0.203$, and $H_{c1}(\mathbf{H}||a^*)/H_{c2}(\mathbf{H}||a^*) = 0.205$ [8]. Величина нижнего критического поля ($7.5\ldots8$ Тл) находится в хорошем согласии с величиной щели (для $g = 2.00$ $B_c = \Delta/(g\mu_B) \simeq 8.6$ Тл, анализ с учётом реального значения g -фактора будет проведён далее). Величина поля насыщения $\simeq 40$ Тл задаёт масштаб обменной энергии $\simeq 4.6$ мэВ, что также по порядку величины согласуется с параметрами обменных связей (таблица 6.2).

Возникновение индуцированного полем антиферромагнитного порядка наблюдалось в РНСС как по появлению характерной лямбда-аномалии на кривых теплоёмкости, так и по возникновению магнитных брэгговских пиков выше поля закрытия спиновой щели (рисунок 6.5), температура Нееля в поле 10 Тл составляет около 3 К. При поле $\mathbf{H}||b$ по анализу магнитных брэгговских пиков была установлена ориентация локальных магнитных моментов атомов [8, 233] (рис. 6.5): оказалось, что поперечная к полю компонента намагниченности отклонена от плоскости (ac) на угол $(7 \pm 4)^\circ$, а компонента намагниченности в плоскости (ac) отклонена от оси a на угол $(6 \pm 4)^\circ$ (напомним, что симметрия кристалла РНСС триклиновая). В поле около 14 Тл определённая по интенсивности магнитного брэгговского пика поперечная намагниченность на атом равна $m_\perp = g\mu_B \langle S_\perp \rangle = (0.33 \pm 0.03)\mu_B$

Характерные температуры кроссоверов и границы фаз отмечены на (T, H) -диаграмме, показанной на рисунке 6.6. Характерной особенностью этой диаграммы является то, что при

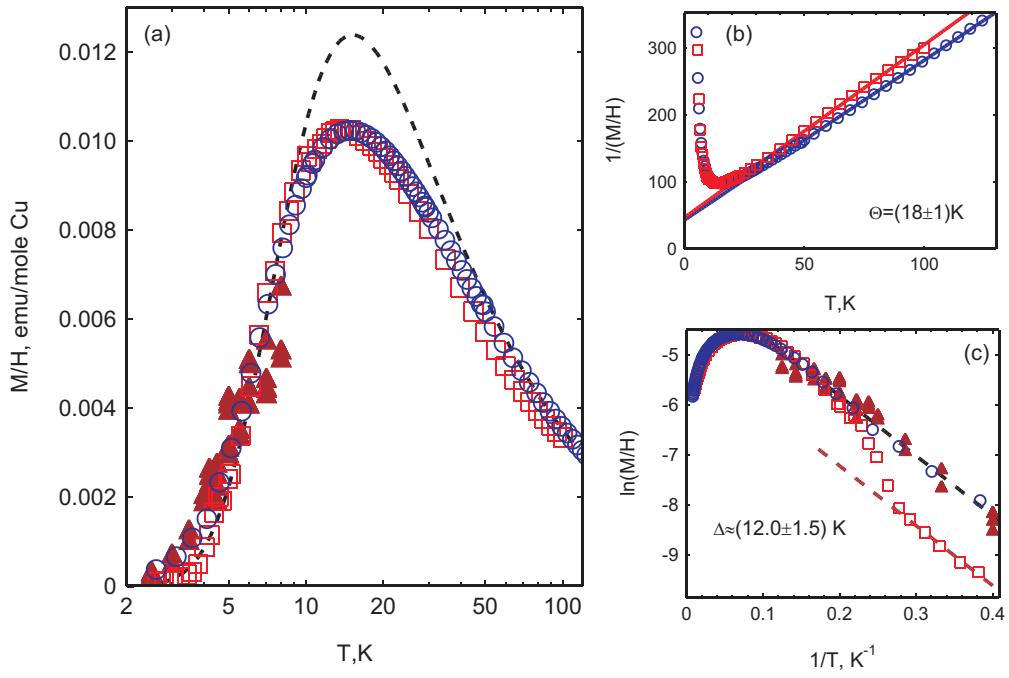


Рис. 6.3: (а) Зависимость от температуры магнитной восприимчивости (кружки) и от масштабированной интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса на частоте 9.4 ГГц (квадраты) и 38 ГГц (треугольники) для РНСС. Магнитная восприимчивость измерена при $\mathbf{H} \parallel c$ в поле 1 кЭ. Пунктирная кривая — модельный расчёт для системы антиферромагнитных димеров с $g = 2.00$ и $J = 24$ К. (б) Зависимость обратной магнитной восприимчивости (кружки — измерения восприимчивости на СКВИД-магнетометре, квадраты — интегральная интенсивность сигнала ЭПР на частоте 9.4 ГГц) от температуры, прямые соответствуют закону Кюри-Вейса $1/\chi \propto (T + \Theta)$ с температурой Кюри-Вейса $\Theta = (18 \pm 1)$ К. (с) Зависимость логарифма низкотемпературной восприимчивости от обратной температуры (кружки — измерения восприимчивости на СКВИД-магнетометре, квадраты — интегральная интенсивность сигнала ЭПР на частоте 9.4 ГГц, треугольники — интегральная интенсивность сигнала ЭПР на частоте 38 ГГц). Изменение интенсивности сигнала ЭПР на частоте 9.4 ГГц при $T \simeq 4$ К связано с разрешением тонкой структуры спектра и с “потерей” одной из компонент тонкой структуры на низких СВЧ-частотах.

Таблица 6.2: Параметры обменных связей в РНСС, определяемые из кривых дисперсии магнитных возбуждений. Нумерация связей по рис.6.2. Указано значение определяемого из опыта произведения обменного интеграла и спин-спинового коррелятора [232] ($|\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle| < 3/4$, знак произведения определяется как знаком обменного интеграла, так и знаком коррелятора $\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle$, положительный знак $J\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle$ соответствует фрустрированной обменной связи (положительный знак выражения $J\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle$ соответствует либо положительному обменному интегралу (т.е. антиферромагнитному взаимодействию) на этой связи и ферромагнитному коррелятору пары спинов, либо отрицательному (ферромагнитному) обменному интегралу и антиферромагнитному коррелятору пары спинов.))

номер	длина, Å	6 связей $J\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle$, мэВ	8 связей $J\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_n \rangle$, мэВ
1	3.450	-1.3	-1.4
2	3.442	0.7	0.6
3	6.101	-0.3	-0.4
4	6.730	0.1	-0.2
5	7.879	0.0	-0.1
6	7.984	-0.92	-0.95
7	9.439	—	0.1
8	10.296	—	0.6

$H_{c1} < H < H_{c2}$ имеется некоторый интервал температур, в котором дифференциальная восприимчивость РНСС становится практически не зависящей от поля, но дальнего порядка ещё нет. Существование такой области демонстрирует и сравнение кривых дифференциальной восприимчивости с температурными и полевыми зависимостями интенсивности антиферромагнитного брэгговского пика (рис. 6.7). Вероятно, такое поведение связано с квазидвумерностью РНСС: после закрытия щели в спектре двумерной системы связанных димеров возникает коррелированное, но неупорядоченное состояние спиновой жидкости, для дальнейшей “кристаллизации” которого в антиферромагнитно-упорядоченное состояние необходимо дополнительно понизить температуру.

В РНСС также наблюдался распад квазичастичной ветви возбуждений при её пересечении с двухчастичным континуумом, приводящий к появлению аналога точки Питаевского в спектре сверхтекучего гелия [236], подавление щели в спектре при приложении гидростатического давления [237] и возникновение упорядочения при приложении давления [238, 239]. Эти явления подробно рассматриваться не будут. Кристаллы $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ допускают немагнитное разбавление с заменой участвующих в формировании суперобменных связей ионов хлора на ионы брома (см., например, [240]), связанные с этим исследования будут обсуждаться отдельно в Главе 12.

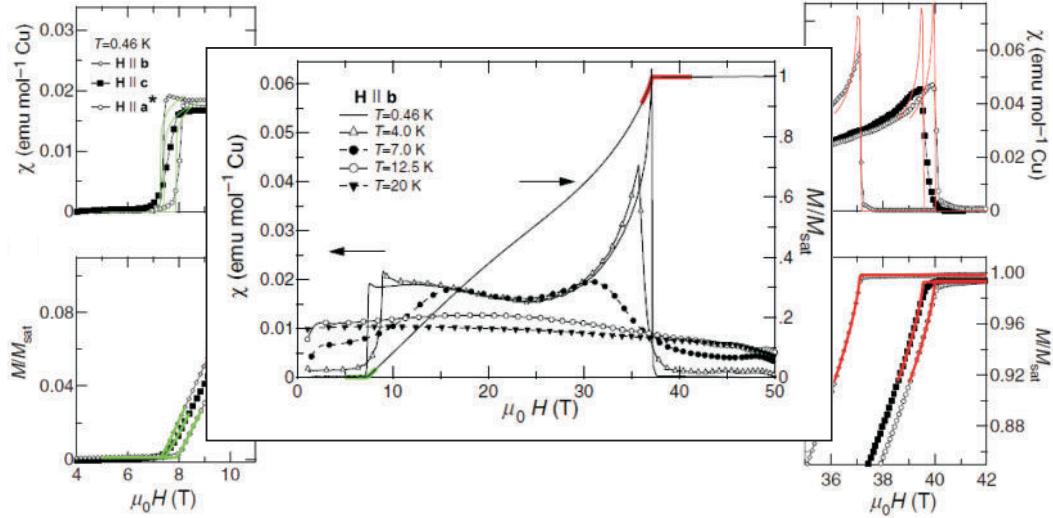


Рис. 6.4: В центре: зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости и намагниченности от магнитного поля для PHCC при $\mathbf{H} \parallel b$ при различных температурах. Символы на кривых нанесены для каждой тридцатой точки. Справа и слева: зависимости низкотемпературной дифференциальной восприимчивости и намагниченности от магнитного поля в окрестности критических полей для разной ориентации магнитного поля. Символы нанесены для каждой третьей точки. Кривые показывают подгонку полевой зависимости намагниченности критическими законами $M(H) \propto |H - H_{c1,2}|^{1/\delta_{1,2}}$ с $\delta_1 = 0.96^{+0.15}_{-0.04}$ и $\delta_2 = 1.39^{+0.35}_{-0.07}$. На основе рисунков из [8].

6.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов

Кристаллы PHCC являются стабильными при атмосферных условиях и не требуют специальных мер предосторожности при хранении и монтаже. Наличие естественной огранки позволяло удобным образом монтировать образцы на развитую плоскость, нормальную к направлению a^* , или устанавливать направление поля или ось вращения образца вдоль чётко выделенных направлений c (длинная сторона развитой грани) и $(b + c)$ (короткая сторона развитой грани). Низкая (триклиновая) симметрия кристаллов делает важным при измерении различных угловых зависимостей чётко различать ориентации кристаллов, различающиеся поворотами на 180° . Для этого ориентация осей конкретного образца устанавливалась при помощи рентгеновской дифракции и контролировалась при переносе в спектрометр по характерной форме образца (например, по имеющимся сколам) либо по нанесённой на образец метке. Для анализа данных используется декартова система координат с $Z \parallel a^*$ и $X \parallel (-c)$ (рис. 6.8).

В экспериментах по магнитному резонансу использовались образцы, выращенные Т.Янковой и Д.Хювененом в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной технической школы в Цюрихе (ETH-Zürich). Имелось два типа образцов: “маленькие” кристаллы в виде пластинок толщиной около 0.5 мм и поперечным размером около 3 мм, выращенные при испарении

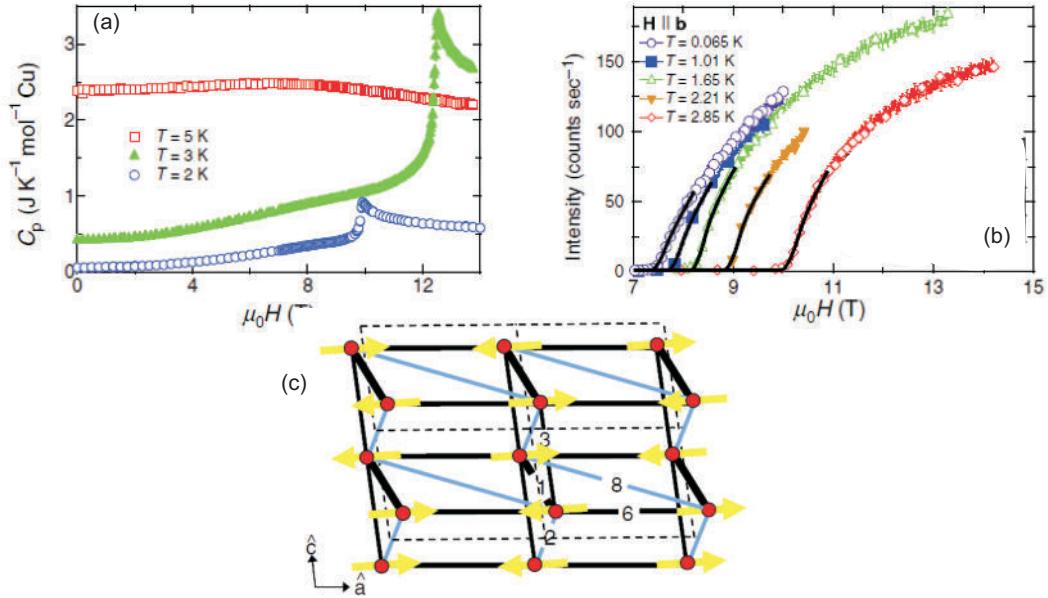


Рис. 6.5: (а) Зависимость теплоёмкости от магнитного поля для РНСС при нескольких температурах, $\mathbf{H} \parallel a^*$. (б) Зависимость интенсивности антиферромагнитного брэгговского пика $\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$ магнитного поля для РНСС при различных температурах, $\mathbf{H} \parallel b$. (с) Установленная в опыте по нейтронной дифракции ориентация поперечной компоненты спинов при $\mathbf{H} \parallel b$. На основе рисунков из [8].

насыщенного раствора, и “большие” образцы объёмом до 0.1...0.3 см³, выращенные методом температурного градиента [235]. “Большие” образцы использовались в основном при низкотемпературных экспериментах с использованием криостата с откачкой паров гелия-3, “маленькие” образцы использовались при измерениях на температурах сравнимых с величиной щели и при измерениях на чувствительном спектрометре X-диапазона.

Эксперименты по магнитно-резонансной спектроскопии проводились в ИФП РАН (низкотемпературные и многочастотные измерения) и в Институте химической физики твёрдого тела Общества Макса Планка (MPI-CPFS) в Дрездене (точные измерения температурных и угловых зависимостей спектров поглощения на высокочувствительном ЭПР-спектрометре X-диапазона (9.4 ГГц) Bruker Elexys).

При измерении угловых зависимостей на спектрометре Bruker Elexys угловые зависимости спектров поглощения снимались с помощью автоматического гониометра с шагом 2° при повороте образца на 300°...360° вокруг трёх взаимно неортогональных осей: вокруг оси a^* (ось вращения перпендикулярна к плоскости образца), c и $(b+c)$ (стороны естественной грани). Для измерений небольшие образцы монтировались в стандартные кварцевые трубы внутренним диаметром 2-3 мм и фиксировались при помощи расплавленного парафина. Наличие естественной огранки позволяло достаточно точно (в пределах 1°...2°) устанавливать ориентацию образца относительно трубы (контролировалась либо перпендикулярность грани к оси трубы либо ка-

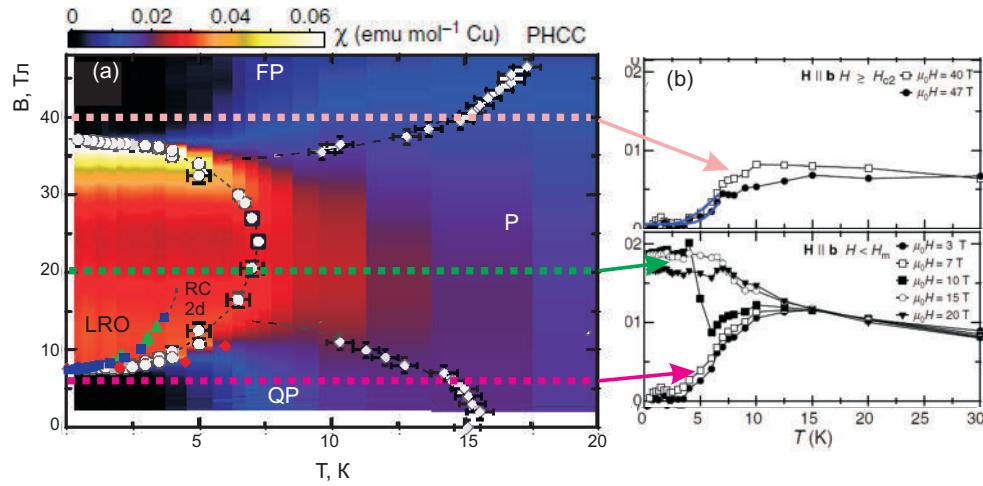


Рис. 6.6: Фазовая диаграмма PHCC. (а) Цветовая карта зависимости дифференциальной восприимчивости от магнитного поля и температуры с наложенной на неё фазовой диаграммой. Закрашенные треугольники и квадраты — граница перехода в антиферромагнитно-упорядоченное состояние по результатам измерения теплоёмкости (треугольники) и нейтронной дифракции (квадраты). Закрашенные круги — поле закрытия спиновой щели, определённое по данным неупругого рассеяния нейтронов. Открытыми символами отмечены условные границы области, в которой имеется примерно постоянное значение дифференциальной восприимчивости (красная область на цветовой карте), а также температуры, при которых наблюдались максимумы на температурных зависимостях восприимчивости. Измерения теплоёмкости проводились при $\mathbf{H} \parallel a^*$, остальные измерения при $\mathbf{H} \parallel b$. Данные перенормированы с учётом анизотропии g -фактора к ориентации $\mathbf{H} \parallel b$. (б) Характерные кривые температурной зависимости дифференциальной восприимчивости в различных магнитных полях. На основе рисунков из [8].

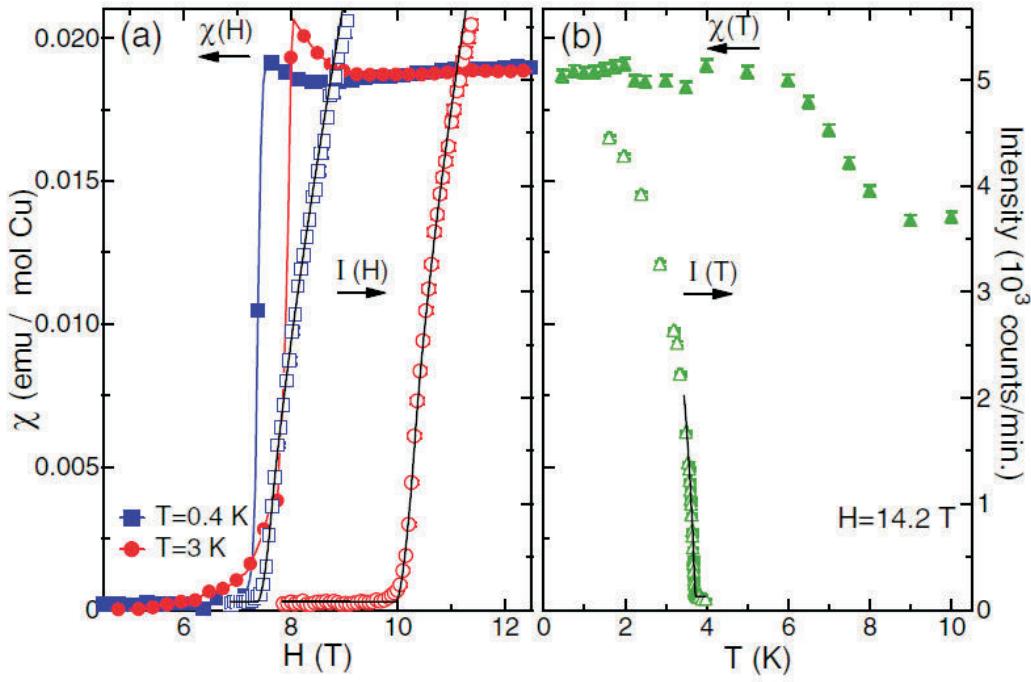


Рис. 6.7: Сравнение кривых температурных и полевых зависимостей дифференциальной восприимчивости (закрашенные символы) и интенсивности антиферромагнитного брэгговского пика $\left(\frac{1}{2}0\overline{1}\frac{1}{2}\right)$ (открытые символы) для РНСС, демонстрирующее существование при конечной температуре области параметров, в которой спиновая щель уже закрыта приложенным полем, но магнитного порядка ещё нет. $\mathbf{H} \parallel b$. Из статьи [233].

сание стороны образца внутренней стенки трубки), схематически способы установки образца показаны на рис. 6.9. Из-за непрозрачности застывшего парафина при установке трубы в спектрометр мог возникать достаточно заметный случайный поворот вокруг оси трубы, который было необходимо учитывать при анализе. Все измерения для данной оси вращения проводились в одном эксперименте, поэтому эта случайная ошибка монтажа одинакова для данного типа поворота. При монтаже образца специально контролировалось положение образца чтобы избежать путаницы с возможным поворотом образца на 180° , существенной для интерпретации поворотов триклинного кристалла.

6.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

6.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в РНСС

Примеры спектров ЭПР-поглощения в РНСС при различных температурах и различных ориентациях приложенного магнитного поля показаны на рисунках 6.10, 6.11.

При высоких температурах при $H < H_{c1}$ наблюдается одна линия поглощения с анизотроп-

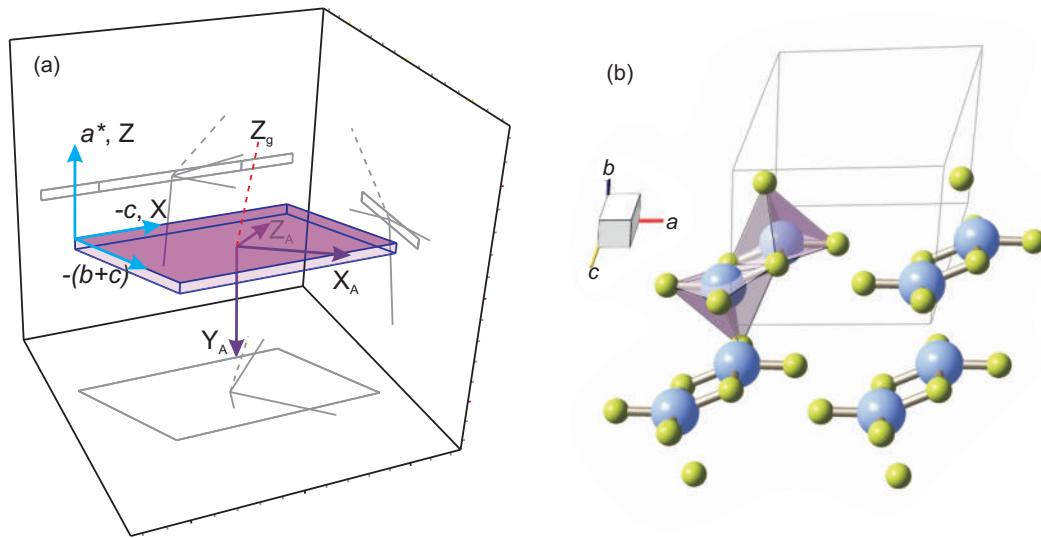


Рис. 6.8: (а) Ориентация используемых осей координат относительно кристалла РНСС, форма кристалла показана схематически в виде тонкой закрашенной пластиинки. X , Z — оси, используемые при определении углов Эйлера, полярных углов и при модельных вычислениях. X_A , Y_A , Z_A — найденные при анализе данных направления осей анизотропии, Z_g — найденное при анализе данных направление главной оси g -тензора. (б) Фрагмент структуры $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ с выделенными пирамидами CuCl_4 .

ным значением g -фактора чуть большим 2.0, что типично для двухвалентных ионов меди. При понижении температуры ниже примерно 10 К интенсивность поглощения начинает быстро убывать. При температуре около 4...5 К сигнал поглощения расщепляется на несколько компонент. Это расщепление анизотропно (рис. 6.10) и является проявлением тонкой структуры триплетных уровней. Расщепление практически полностью развивается при охлаждении до 3 К, а при дальнейшем охлаждении интенсивность наблюдаемого сигнала магнитного резонанса становится слишком малой для определения параметров спектра поглощения. Этот сигнал поглощения соответствует ЭПР ионов меди в образце, а при низких температурах — ЭПР триплетных возбуждений с разрешённой тонкой структурой спектра. Также наблюдался небольшой сигнал поглощения с $g \approx 2.0$, связанный с парамагнитными дефектами в образце и демонстрирующий рост интенсивности поглощения при охлаждении в качественном согласии с законом Кюри.

Синглет-триплетных переходов не удалось обнаружить в полях до 12 Тл, в том числе и при охлаждении до температуры $T = 0.45$ К (рис. 6.11). Это вероятно связано с тем, что минимум спектра возбуждений в РНСС находится на антиферромагнитном волновом векторе $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ и в РНСС отсутствуют или слишком слабы анизотропные спин-спиновые взаимодействия типа взаимодействия Дзялошинского-Мории знакопеременного (staggered) типа, способные заметно смешать синглетное состояние с $q = 0$ и триплетные возбуждения с $q = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ (в частности, центр инверсии внутри димера Cu_2Cl_6 вообще запрещает взаимодействие Дзялошинского-Мории на самой сильной обменной связи). Переход между синглетным состоянием и триплетными воз-

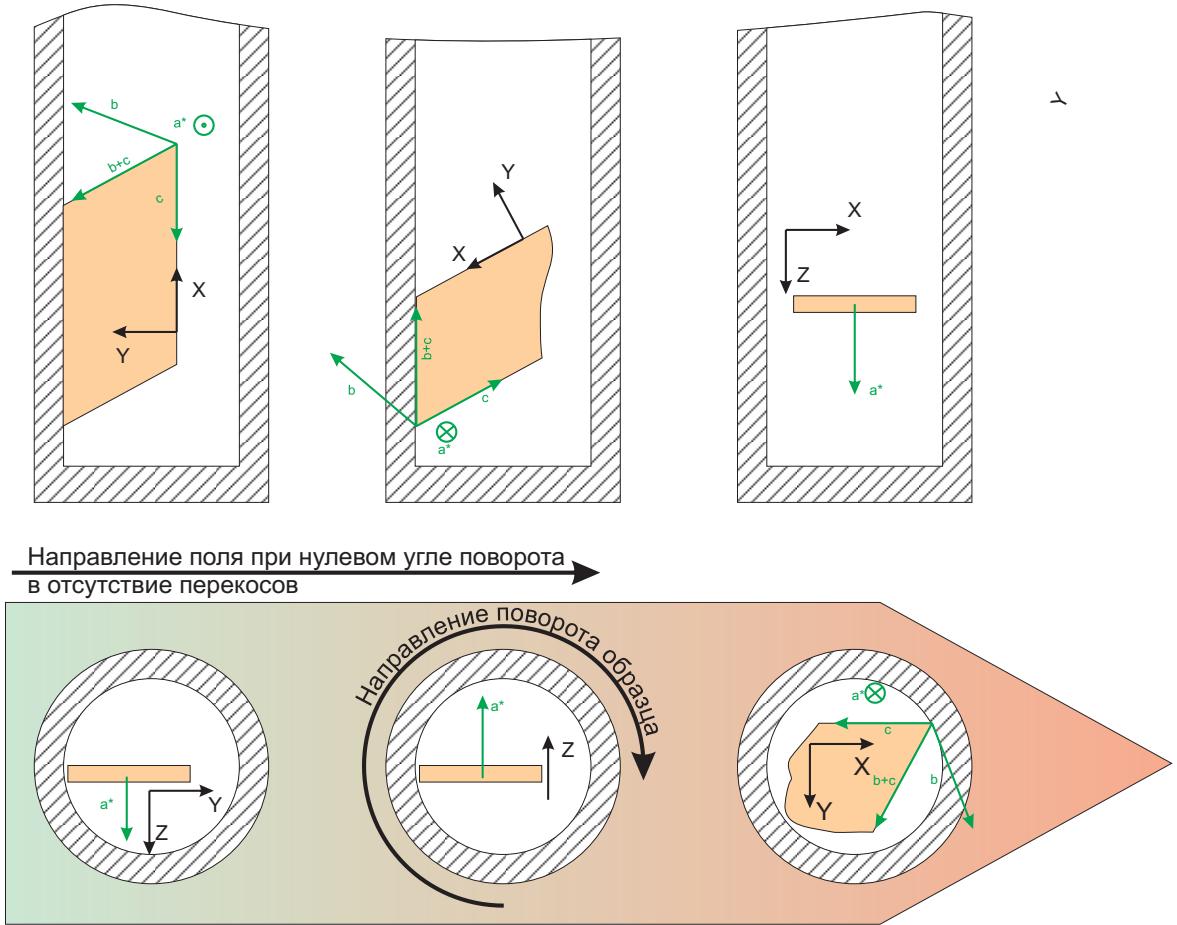


Рис. 6.9: Схемы монтажа образца PHCC (криSTALL показан в форме тонкой закрашенной пластиинки, форма примерно соответствует форме использованных образцов) для измерения угловых зависимостей параметров спектров ЭПР. Верхний ряд — вид сбоку, нижний ряд — вид сверху. a , b , c — кристаллографические оси, X , Y , Z — используемый в расчётах связанный с кристаллом декартов базис.

буждениями с $q = 0$, даже если найдутся разрешающие его анизотропные взаимодействия, оказывается недоступным для наблюдения в имеющемся интервале частот, так как в PHCC энергия возбуждений на $q = 0$ ($\varepsilon(0) \approx 2.7$ мэВ, см. [8]) в нулевом поле соответствует частоте около 650 ГГц и уменьшается вблизи поля закрытия спиновой щели примерно до 400 ГГц.

В поле выше критического поля закрытия спиновой щели $H > H_{c1}$ при низких температурах удалось обнаружить сигнал антиферромагнитного резонанса (рис. 6.11). В полях до 12 Тл сигнал антиферромагнитного резонанса наблюдался на частотах СВЧ до примерно 20 ГГц.

Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала парамагнитного резонанса при $H < H_{c1}$ масштабируется на температурную зависимость статической восприимчивости (рис. 6.3), следуя при низких температурах активационному закону $I \propto e^{-\Delta/T}$ с щелью $\Delta = (12.0 \pm 1.5)$ К, совпадающей с точностью эксперимента с известным значением щели 1.021 мэВ [8]. При измерениях на частоте 9.4 ГГц полная величина расщепления тонкой струк-

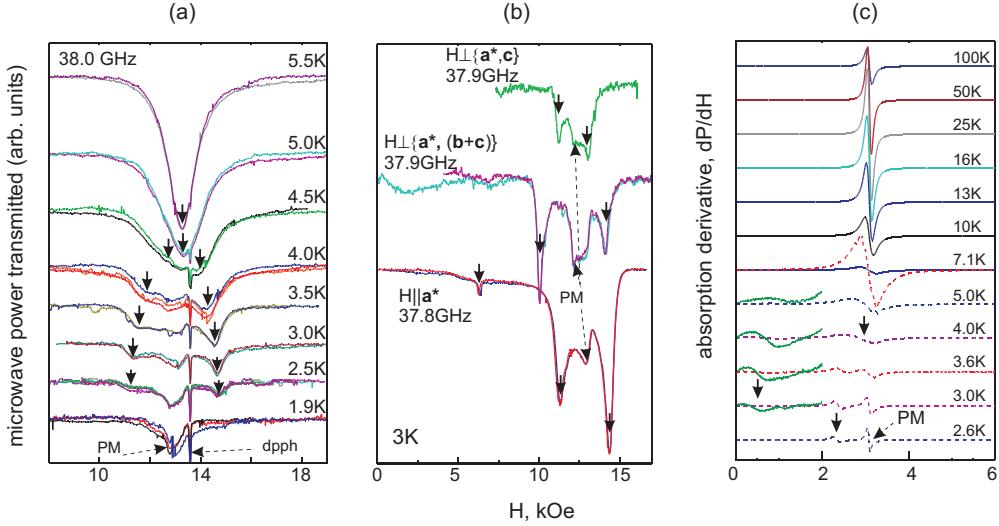


Рис. 6.10: Примеры спектров ЭПР триплетных возбуждений в РНСС. (а) Запись зависимости пропущенной через резонатор СВЧ-мощности от магнитного поля при различных температурах. $\mathbf{H} \parallel a^*$, $f = 38.0$ ГГц. Стрелки отмечают положения компонент поглощения, связанных с триплетными возбуждениями. РМ — сигнал поглощения от парамагнитных дефектов, dpph — маркер ДФПГ ($g = 2.00$). (б) Сравнение спектров магнитного резонанса (зависимостей пропущенной через резонатор СВЧ-мощности от магнитного поля), снятых при $T = 3$ К в различных ориентациях магнитного поля. Стрелки отмечают положения компонент поглощения, связанных с триплетными возбуждениями. РМ — сигнал поглощения от парамагнитных дефектов. (с) Записи производной поглощения в зависимости от магнитного поля, полученные при измерении спектров ЭПР на спектрометре X-диапазона Bruker ELEXYS. Пунктирные кривые усилены в 10 раз по сравнению с исходными данными для наглядности. Низкополевые части спектров поглощения при низких температурах для наглядности усилены в 100 раз по сравнению с исходными данными. $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$, $f = 9.40$ ГГц.

туры спектра ЭПР триплетных возбуждений оказывается сравнимой с частотой, что приводит к тому, что одна из компонент спектра поглощения оказывается в малых полях (рис. 6.10) и её параметры определяются очень неточно, эта низкополевая компонента в количественном анализе данных не учитывалась. Это приводит к “потере” части интенсивности после расщепления спектра в эксперименте на частоте 9.4 ГГц (рис. 6.3), но при этом после переходного интервала температур низкотемпературная часть зависимости интенсивности от температуры выходит на термоактивационный закон с той же щелью (рис. 6.3).

6.3.2 Тонкая структура спектров поглощения и параметры эффективной анизотропии

Так как при температуре 3 К прекращается заметное изменение резонансного поля расщеплённых компонент тонкой структуры, но при этом сохраняется достаточная для надежного определения резонансного поля интенсивность компонент, для определения параметров эффективной

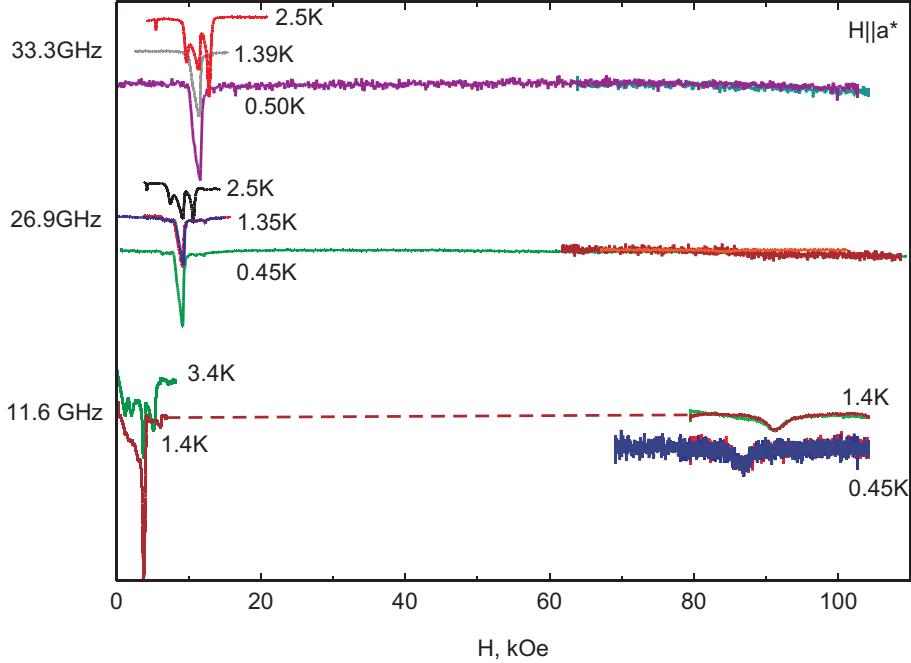


Рис. 6.11: Спектры ЭПР-поглощения в РНСС в полях до 12 Тл. Приведены данные для $\mathbf{H} \parallel a^*$, измеренные на трёх частотах СВЧ (11.6 ГГц, 26.9 ГГц, 33.3 ГГц) при различных температурах. Пунктирная прямая соединяет для наглядности измеренные при одной температуре низкополевые и высокополевые части спектра поглощения.

анизотропии в РНСС будут использоваться полученные при $T = 3$ К данные. Частотно-полевая зависимость сигнала магнитного резонанса триплетных возбуждений в трёх неортогональных направлениях магнитного поля представлена на рисунке 6.12. Качественно эта зависимость типична для парамагнитного резонанса спина $S = 1$ и включает две компоненты тонкой структуры, смещённые вправо и влево от высокотемпературного положения сигнала поглощения, и слабую компоненту с вдвое большим асимптотическим наклоном частотно-полевой зависимости, соответствующую “двуихватовым” переходам. Полное расщепление интенсивных компонент, определённое по частотно-полевым зависимостям (рис. 6.12) равно 9.2 ГГц, 5.5 ГГц и 12.8 ГГц для $\mathbf{H} \parallel a^*$, $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$ и $\mathbf{H} \perp \{a^*, (b + c)\}$, соответственно. Различие в асимптотическом наклоне частотно-полевых зависимостей показывает наличие анизотропии g -фактора с типичной для ионов меди величиной $\simeq 10\%$: для $\mathbf{H} \parallel a^*$ $g = (2.05 \pm 0.01)$, для $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$ $g = (2.206 \pm 0.002)$ и для $\mathbf{H} \perp \{a^*, (b + c)\}$ $g = (2.236 \pm 0.002)$.

Для точного определения параметров анизотропии в РНСС были проведены измерения угловой зависимости спектров магнитного резонанса на высокочувствительном ЭПР-спектрометре X-диапазона (9.4 ГГц) Bruker Elexys. При анализе температурных зависимостей сигнала ЭПР поглощения (рис. 6.10) оказалось, что наблюдается минимум ширины линии при температуре около 50 К, а амплитуда измеряемого сигнала (производная поглощения) имеет максимум при температуре около 25К. Тонкая структура спектра поглощения уже полностью разрешена при

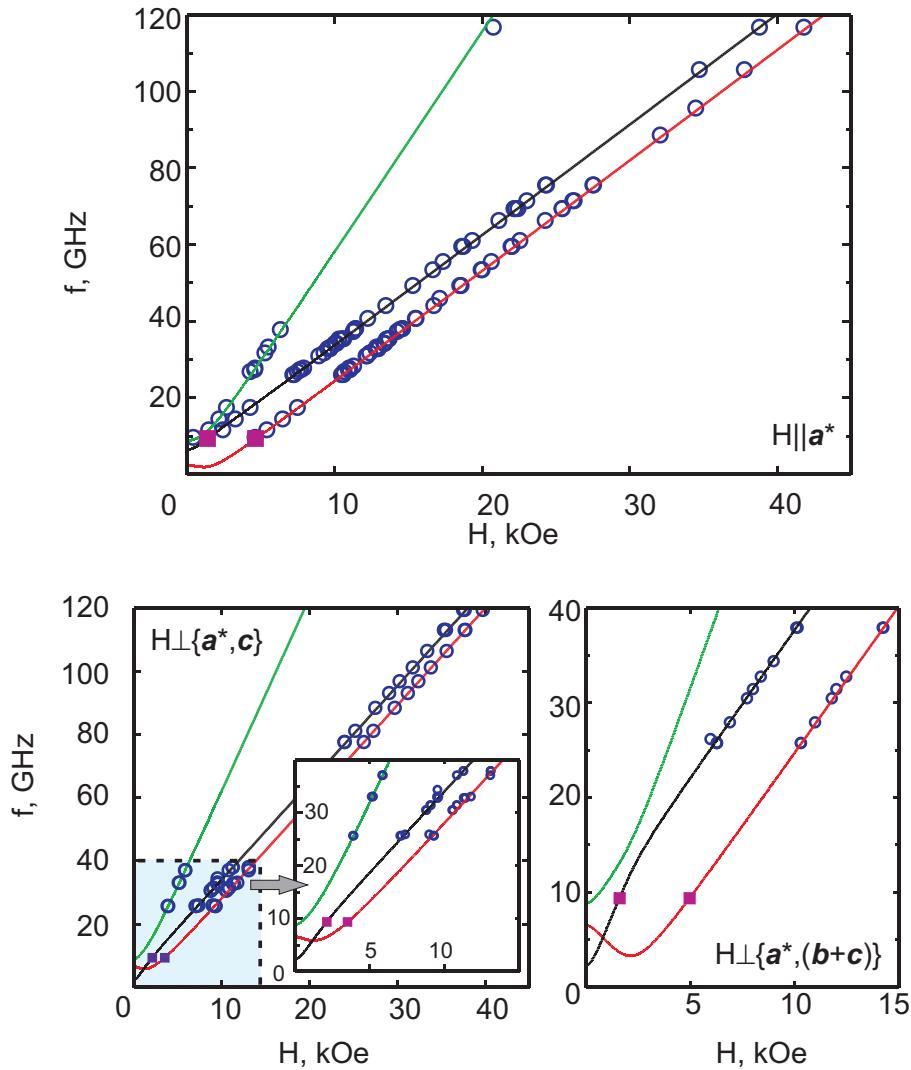


Рис. 6.12: Частотно-полевые зависимости магнитного резонанса триплетных возбуждений в РНСС при температуре $T = 3$ К. Открытые символы — данные измерений в многочастотном ЭПР спектрометре в фиксированных ориентациях. Закрашенные символы — данные измерений в высокочувствительном спектрометре X-диапазона Bruker ELEXYS. Кривые — результат вычислений в рамках модели эффективной анизотропии, параметры приведены в тексте.

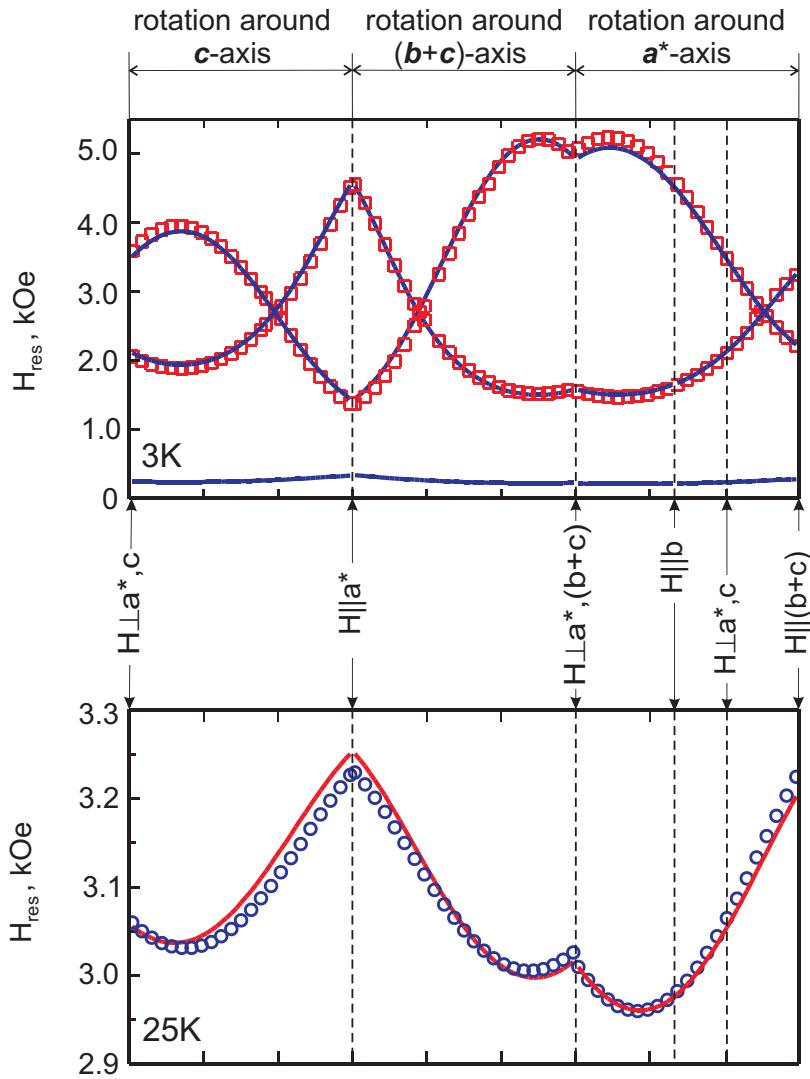


Рис. 6.13: Фрагменты угловых зависимостей резонансного поля в РНСС при $T = 3\text{ K}$ (верхняя панель) и $T = 25\text{ K}$ (нижняя панель). На рисунке скомбинированы вращения образца вокруг трёх неортогональных осей, исходные данные для каждой оси включают поворот не менее чем на 300° . Символы — определённые из эксперимента значения резонансных полей, кривые — результаты моделирования в рамках теории возмущений с учётом анизотропии g -фактора, см. текст.

температуре 3 К, сохраняя при этом удобную для анализа интенсивность. Поэтому угловые зависимости ЭПР снимались при температурах 25 К и 3 К. Значения резонансных полей определялись в результате подгонки спектра одной (при 25 К) или несколькими (при 3 К) линиями лоренцевой формы, для подгонки использовалась программа Measurement Commander*. При анализе низкотемпературных данных наблюдалось две компоненты, близкие к полю “обычного” парамагнитного резонанса и одна низкополевая компонента. Низкополевая компонента имеет относительно большую ширину и малую амплитуду и при подгонке не учитывалась, но её положение соответствует результатам дальнейшего моделирования. Полученные угловые зависимости полей резонансного поглощения представлены на рисунке 6.13.

Для модельного описания этих угловых зависимостей использовалась модель эффективной анизотропии (см. 1.3.3) с эффективным гамильтонианом триплетных возбуждений, не учитывающим зависимость параметров эффективной анизотропии от волнового вектора

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff} = \Delta(\mathbf{k}) + \mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D\hat{S}_Z^2 + E(\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2), \quad (6.1)$$

С учётом триклинической симметрии кристалла РНСС в общем случае относительно кристалла не закреплены симметрийно ни оси *g*-тензора, ни оси анизотропии, так что в общем случае моделирование угловых зависимостей должно учитывать 11 свободных параметров даже в идеально организованном эксперименте: по три угла Эйлера[†] для осей *g*-тензора и осей анизотропии, три компоненты *g*-тензора, две константы анизотропии. В реальном эксперименте оказалось необходимо также учитывать угол случайногоповорота вокруг оси гониометра при переносе трубки с образцом в спектрометр (т.е. ещё три параметра для трёх опытов с вращением образца вокруг различных осей). Тем не менее, влияние разных подгоночных параметров на наблюдаемые спектры ЭПР хорошо различается, что позволяет их надёжно определить.

Для определения параметров *g*-тензора использовались измеренные при $T = 25$ К угловые зависимости спектров поглощения. Оказалось, что экспериментальные данные в пределах точности хорошо описываются аксиальным *g*-тензором с главными значениями $g_{||} = (2.280 \pm 0.015)$ и $g_{\perp} = (2.048 \pm 0.007)$, в то время как при подгонке с трёхосным *g*-тензором общего вида получаются главные значения 2.272, 2.062 и 2.039 с очень неустойчивым определением осей в перпендикулярной главной оси плоскости. При переходе от трёхосной модели к одноосной среднее отклонение модельных кривых от экспериментальных данных ухудшается всего лишь на 1.5%, что пренебрежимо и позволяет уменьшить количество подгоночных параметров.

В итоговой подгоночной процедуре[‡] использовались данные трёх угловых зависимостей при

* Программа для анализа и подгонки данных, полученных на спектрометре Bruker Elexys. Написана Томасом Курцем, Университет Аугсбурга

[†]Углы Эйлера выбраны так, что повёрнутые относительно зафиксированного базиса оси $\mathbf{X}' = \begin{pmatrix} \cos \gamma \cos \alpha & -\sin \gamma \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha \\ \cos \gamma \sin \alpha & \sin \gamma \sin \alpha & \sin \beta \cos \alpha \\ \sin \gamma & 0 & \cos \beta \end{pmatrix}$, $\mathbf{Y}' = \begin{pmatrix} -\sin \gamma \cos \alpha & \cos \gamma \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha \\ -\sin \gamma \sin \alpha & \cos \gamma \sin \alpha & \sin \beta \cos \alpha \\ 0 & \cos \gamma & \cos \beta \end{pmatrix}$ и $\mathbf{Z}' = \begin{pmatrix} \sin \beta \sin \alpha \\ -\sin \beta \cos \alpha \\ \cos \beta \end{pmatrix}$

[‡]Подгоночная процедура была реализована как численный поиск минимума функции невязки с использова-

Таблица 6.3: Параметры наилучшей подгонки угловых зависимостей ЭПР в РНСС в рамках модели эффективной анизотропии.

константы анизотропии	D , МГц	-7900 ± 280
	E , МГц	-1340 ± 190
главные значения g -тензора	g_{\parallel}	2.280 ± 0.015
	g_{\perp}	2.048 ± 0.007
Углы Эйлера для осей анизотропии	α_A	$(-43.5 \pm 1.8)^\circ$
	β_A	$(-105.6 \pm 1.5)^\circ$
	γ_A	$(-12.5 \pm 7)^\circ$
Полярные углы осей g -тензора	Θ_g	$(105 \pm 3)^\circ$
	ϕ_g	$(54.9 \pm 1.5)^\circ$
Углы случайного поворота при установке	ϵ_1	$(-10.9 \pm 3.5)^\circ$
	ϵ_2	$(41 \pm 2.5)^\circ$
	ϵ_3	$(-4.0 \pm 3.5)^\circ$

температуре 3 К, данные угловых зависимостей при температуре 25 К взятые с весом 5, а также известные из измерений на более высоких частотах значения расщепления спектров ЭПР и g -фактора (с весами 15 и 10, соответственно) в точных ориентациях поля относительно образца. Использование высокочастотных данных позволяет более надёжно определить в эксперименте на спектрометре X-диапазона моменты, когда поле направлено в определённых направлениях и более надёжно учесть случайные повороты при переносе образца в спектрометр. Подгоночная процедура многократно запускалась со случайными начальными условиями, демонстрируя сходимость к одному решению (с точностью до тривиальных переобозначений осей и констант). Для определения абсолютного знака параметров анизотропии дополнительно анализировались интенсивности расщеплённых компонент, так как положения спектральных компонент позволяют определить только относительный знак параметров анизотропии.

Итоговые параметры модели представлены в таблице 6.3, а модельные зависимости показаны на рисунках 6.12, 6.13. Микроскопическое происхождение параметров эффективной анизотропии в случае РНСС установить невозможно из-за большого количества обменных связей и отсутствия существенных ограничений на возможные анизотропные спин-спиновые взаимодействия в триклинном кристалле.

Ориентация осей анизотропии и главной оси g -тензора относительно осей кристалла показаны на рисунке 6.8. Одноосность g -тензора, найденная в эксперименте вероятно связана с симметрией локального окружения иона меди: в структуре $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ ион меди окружён искажённой пирамидой ионов хлора*. Если бы эта пирамида не имела искажений и ион меди

нием стандартных минимизационных процедур из пакета Numerical Recipes [241]

*Для оценки степени искажения отметим, что боковые рёбра этой искаженной пирамиды на почти квадратном “основании” имеют длины 3.50 Å, 3.65 Å, 3.74 Å и 3.88 Å, стороны “основания” (четыре иона хлора в “основании” не лежат в одной плоскости) 3.12 Å, 3.25 Å, 3.27 Å и 3.29 Å. Ион меди лежит близко к “основанию” этой пирамиды несимметрично относительно ближайших ионов хлора: внутри димера Cu_2Cl_6 два иона меди смешены от общих для них двух ионов хлора, расстояния от иона меди до общих в димере ионов хлора равны 2.324 Å, а до внешних

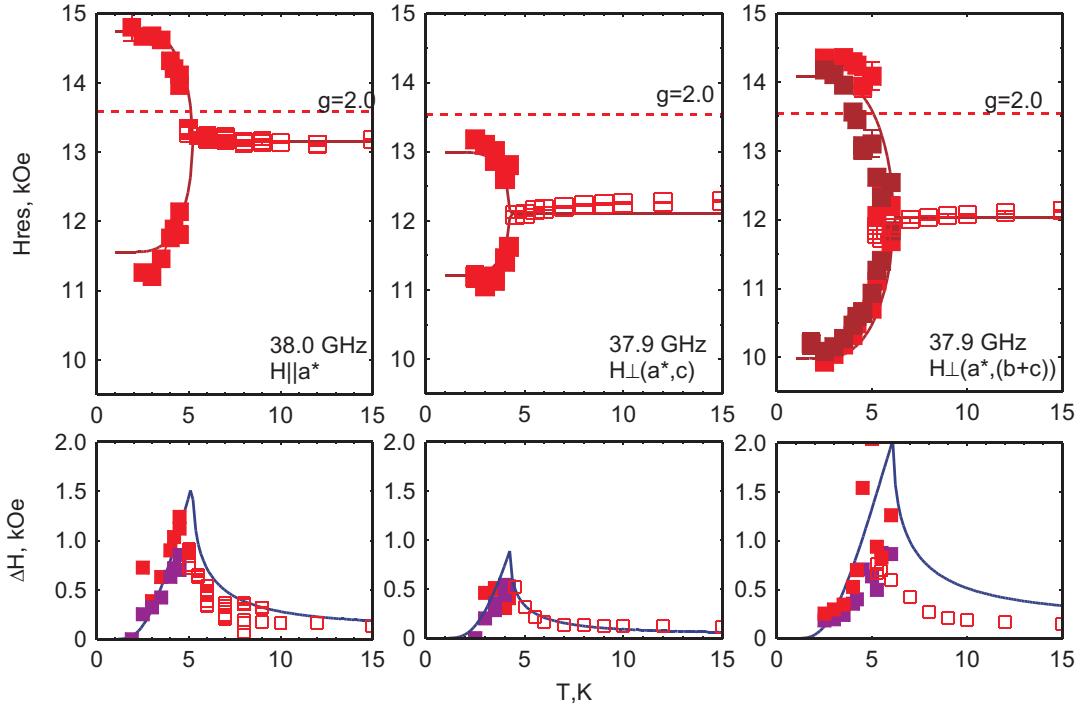


Рис. 6.14: Зависимость от температуры резонансного поля (верхний ряд) и полуширины линии ЭПР (нижний ряд) в РНСС в различных ориентациях магнитного поля. Открытые символы — данные для температур выше температуры расщепления спектра, закрашенные символы — для температур ниже температуры расщепления. Разные закрашенные символы для верхнего правого рисунка соответствуют разным моделям, использованным для обработки данных. Разные закрашенные символы в нижнем ряду рисунков соответствуют данным для различных компонент расщеплённой линии. Пунктирные прямые в верхнем ряду рисунков отмечают поле магнитного резонанса, соответствующее $g = 2.00$. Кривые — результаты применения модели обменного сужения с параметрами расщепления, определёнными из частотно-полевых зависимостей (рис. 6.12), $\Delta = 11.8$ К, $F_{ex} = 44$ ГГц.

располагался на её оси симметрии, главная ось g -тензора была бы направлена по оси от иона меди к вершине пирамиды: полярные углы для этого направления $\Theta_{Cu-Cl} = 111^\circ$ и $\phi_{Cu-Cl} = 57^\circ$ оказываются очень близки к найденному направлению главной оси g -тензора.

Найденная (см. таблицу 6.3) константа эффективной анизотропии D отрицательна и заметно превосходит по модулю вторую константу эффективной анизотропии. Это означает, что для триплетных возбуждений имеется практически легкоосная эффективная анизотропия с главной осью Z_A , которая почти ортогональна к известному направлению лёгкой оси для параметра порядка в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе (сравните рис. 6.8 и 6.5).

Разрешение тонкой структуры спектра ЭПР в РНСС происходит при температуре 4...5К, которая более чем вдвое меньше величины щели. Это делает оправданным применение модели обменного сужения (см. 2.3, 5.3.2) с зависящей от температуры обменной частотой $f = F_{ex} \times e^{-\Delta/T}$ ионов хлора 2.271 Å.

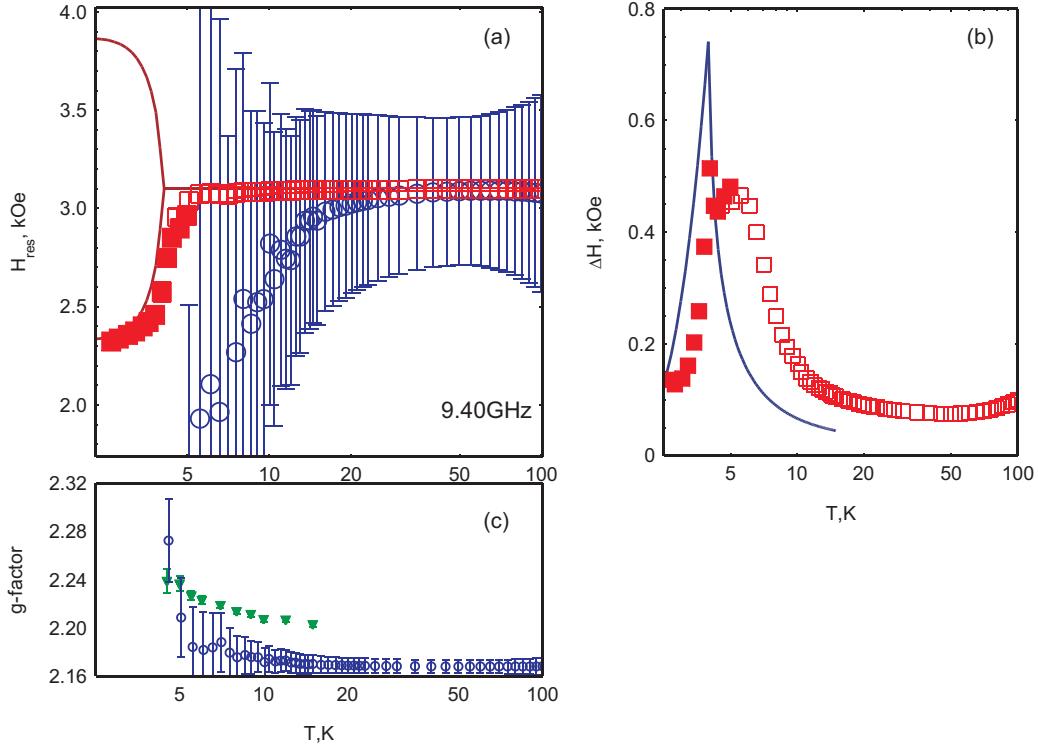


Рис. 6.15: Зависимость от температуры параметров спектров магнитного резонанса в РНСС при измерениях на спектрометре X-диапазона Bruker Elexys. Направление приложенного поля близко к $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$. (а) Поле резонансного поглощения. Открытые квадраты — данные выше температуры расщепления спектра, закрашенные квадраты — данные ниже температуры расщепления (приведены только для наиболее надёжно фиксируемой компоненты, см. рис. 6.10), кружки — увеличенное в 50 раз отклонение от положения резонансного поглощения при 100К. Кривые — результаты применения модели обменного сужения. (б) Зависимость полуширины линии ЭПР от температуры. Открытые квадраты — данные выше температуры расщепления спектра, закрашенные квадраты — данные ниже температуры расщепления. Кривые — результаты применения модели обменного сужения. (с) Зависимость g -фактора от температуры при температурах выше температуры расщепления. Кружки — данные, полученные на спектрометре X-диапазона Bruker Elexys, треугольники — данные, полученные в эксперименте на частоте 37.9 ГГц при $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$.

[188, 194] к количественному описанию температурой зависимости поля резонансного поглощения и ширины линии. Данные по температурной зависимости поля резонансного поглощения хорошо описываются численно для значения параметра предэкспоненты обменной частоты $F_{ex} = (44 \pm 10)$ ГГц, в качестве параметра щели использовалось найденное из температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР значение $\Delta = 12$ К. Для данных, полученных на частоте около 38 ГГц (рис. 6.14), при моделировании использовались значения g -фактора и низкотемпературного расщепления, определённые по частотно-полевым диаграммам (рис. 6.12). Для данных, полученных при измерении на спектрометре X-диапазона Bruker Elexys, использовались параметры g -фактора и смещения наблюдаемой компоненты, определённые в этом же эксперименте, так как ориентация образца при этом несколько отличалась. Полученные в модели обменного сужения с температурно зависящей обменной частотой модельные зависимости резонансного поля и полуширины линии магнитного резонанса от температуры качественно согласуются с экспериментальными данными (рис. 6.14, 6.15). Найденная величина предэкспоненты обменной частоты F_{ex} не имеет простого микроскопического объяснения, однако найденное значение (~ 0.2 мэВ в энергетических единицах) качественно непротиворечиво так как самая сильная обменная связь в РНСС соответствует энергии взаимодействия около 1 мэВ (таблица 6.2).

Выше температуры расщепления спектра (температуры, при которой начинает разрешаться тонкая структура) имеется небольшая зависимость резонансного поля и g -фактора от температуры. Такого типа зависимость часто наблюдается в низкоразмерных спиновых системах в сильно коррелированном состоянии при наличии анизотропных спин-спиновых взаимодействий [242–245], мы не будем анализировать здесь эту зависимость.

6.3.3 Режимы релаксации спиновой прецессии в РНСС

Отсутствие заметного числа примесных ионов и возможность измерять ширину линии магнитного резонанса в РНСС в широком интервале температур позволяет провести анализ возможных механизмов спиновой релаксации в этом соединении. Зависимость полуширины линии от температуры в интервале от 3 до 100 К показана на рис. 6.16. Измерения проводились в ориентации близкой к $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$ (это левый по рис. 6.9 способ монтажа образца, по итогам проведённого позднее анализа данных, см. таблицу 6.3, приложенное поле оказалось отклонено от этого направления примерно на 11°).

Видно, что имеется широкий минимум ширины линии при температуре около 50 К. Полуширина линии в минимуме составляет около 75 Э. При более высоких температурах начинается рост ширины линии, вероятно связанный с активацией фононных механизмов релаксации. Соответственно, измеренное значение полуширины линии ЭПР в минимуме является экспериментально доступной оценкой высокотемпературного предела связанной со спин-спиновой релаксацией ширины линии.

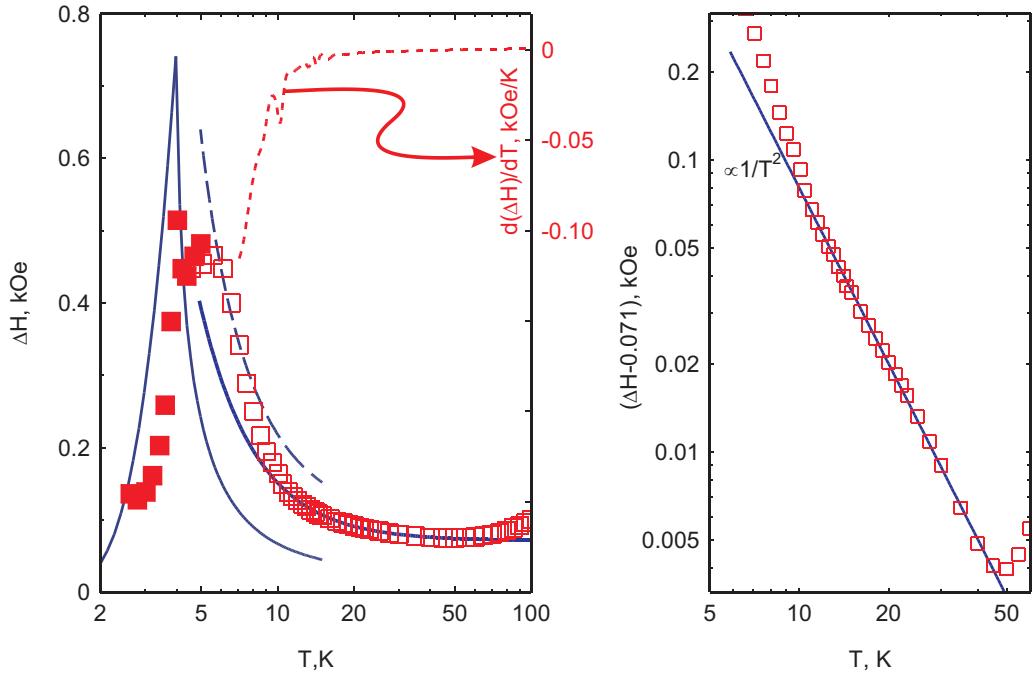


Рис. 6.16: Зависимость полуширины линии магнитного резонанса от температуры в РНСС. Поле приложено близко к $\mathbf{H} \perp \{a^*, c\}$, $f = 9.400$ ГГц. Левая панель: Полный температурный интервал от 3 К до 100 К. Открытые символы — данные выше температуры расщепления, закрытые символы — данные ниже температуры расщепления. Тонкая сплошная кривая — расчёт в модели обменного сужения расщеплённого спектра, жирная сплошная кривая — феноменологическая подгонка высокотемпературной части зависимости законом $\Delta H = a + b/T^2$, пунктирная кривая — сумма феноменологического вклада и вклада в модели обменного сужения. Мелкий пунктире — производная $d(\Delta H)/dT$ для высокотемпературной части зависимости $\Delta H(T)$. Правая панель: фрагмент смещённой высокотемпературной части зависимости $\Delta H(T)$ в логарифмических координатах. Символы — экспериментальные данные, прямая — зависимость $\propto 1/T^2$.

При понижении температуры ниже 50 К ширина линии ЭПР также начинает расти, этот рост связан с установлением ближних спиновых корреляций при выходе из режима высокотемпературной спин-спиновой релаксации: такого типа температурная зависимость наблюдается во многих низкоразмерных соединениях [190, 191, 193, 246]. При температуре около 10 К (этот температура близка к значению щели в спектре низкотемпературных возбуждений) наклон зависимости $\Delta H(T)$ довольно резко увеличивается (см. зависимость $[d(\Delta H)/dT](T)$ на рис. 6.16), что говорит о возникающем дополнительном вкладе в спиновую релаксацию. В интервале от 10 до 50 К зависимость $\Delta H(T)$ описывается феноменологическим законом

$$\Delta H(T) = \Delta H_\infty \left(1 + \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \right) \quad (6.2)$$

со значением высокотемпературной ширины линии $\Delta H_\infty = (0.071 \pm 0.002)$ кЭ и характерной температурой $\Theta = (11.0 \pm 0.5)$ К. Уравнение (6.2) имеет вид разложения по $1/T$, зависимости

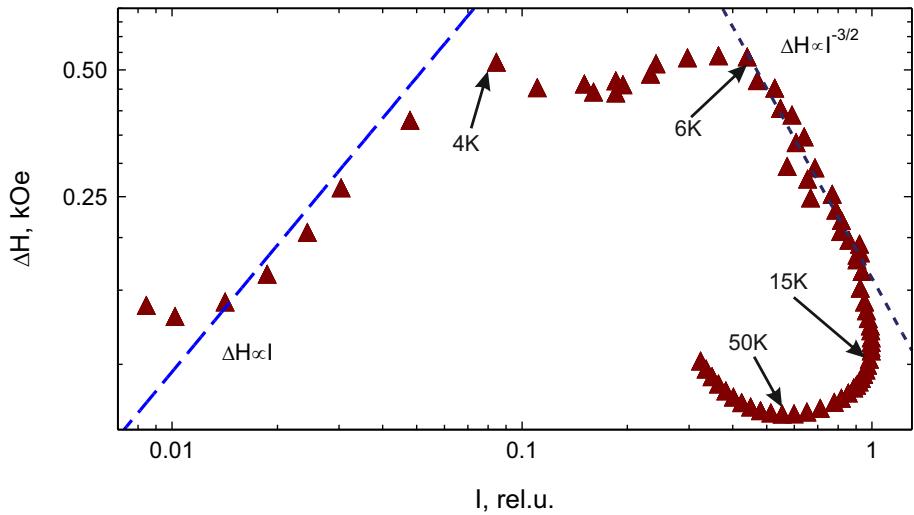


Рис. 6.17: Зависимость полуширины линии ЭПР от интенсивности сигнала поглощения. Символы — экспериментальные данные, пунктирные прямые соответствуют зависимостям $\Delta H \propto I$ и $\Delta H \propto I^{-3/2}$. Стрелки показывают, какой температуре соответствуют указанные точки.

такого типа могут возникать в результате высокотемпературного разложения при вычислении ширины линии, поэтому близость характерной температуры к величинам обменных интегралов и величине щели в спектре возбуждений РНСС является ожидаемой. Отсутствие в разложении (6.2) линейных по $(1/T)$ слагаемых является экспериментальным фактом (см. правую панель на рис. 6.16) и должно быть связано со спецификой ответственных за спиновую релаксацию микроскопических взаимодействий. Для одномерных спиновых систем зависимость вклада спин-спиновой релаксации в ширину линии $\Delta H \propto 1/T^2$ предсказывался для систем, в которых эффект анизотропных взаимодействий аналогичен знакопеременному локальному полю [191, 193].

При температуре около 5 К наблюдается максимум ширины линии связанный с разрешением тонкой структуры спектра, рассмотренной в предыдущем разделе. Наблюданное при температуре ниже 10 К быстрое уширение линии ЭПР по-видимому в основном объясняется уширением при приближении к температуре расщепления спектра: если к феноменологической зависимости (6.2) добавить найденный ранее в модели обменного сужения вклад в ширину линии (2.12), то получим хорошее согласие с экспериментом.

При температурах ниже 15 К начинают проявляться ближние корреляции спинов, а при дальнейшем понижении температуры магнитные свойства РНСС будут описываться как свойства разреженного газа триплетов. Для изучения спиновой релаксации в этом низкотемпературном режиме удобно построить зависимость ширины линии магнитного резонанса от интенсивности сигнала ЭПР, которая при самых низких температурах $T \ll \Delta$ пропорциональна концентрации возбуждений (рис. 6.17). Если в режиме разреженного газа возбуждений ширина линии определяется процессами с взаимодействием N триплонов, то ожидается зависимость

$\Delta H \propto I^{N-1}$. Видно, что при низких температурах наблюдается пропорциональность между шириной линии ЭПР и интенсивностью сигнала поглощения, указывающая на важность парных взаимодействий триплонов в этой области температур. Как обсуждалось в предыдущем разделе, это парное взаимодействие является обменным взаимодействием триплонов, а ширина линии связана с разрешённой тонкой структурой спектра в “медленном” пределе эффекта обменного сужения (2.14).

В логарифмических координатах в зависимости ширины линии от интенсивности сигнала ЭПР виден ещё один линейный участок: в интервале температур от 10 до 6 К $\Delta H \propto I^{-3/2}$. Уширение линии при охлаждении в этом интервале температур также связано с эффектом обменного сужения тонкой структуры спектра, простая теория (см. 2.3) предсказывает в этом “быстром” пределе обменного сужения зависимость (2.12) $\Delta H \propto 1/f_e \propto e^{\Delta/T} \propto 1/I$. При температурах около 10К уже начинают возникать отличия от простого экспоненциального поведения магнитной восприимчивости РНСС (рис. 6.3): с ростом концентрации возбуждений взаимодействие возбуждений друг с другом приводит к тому, что намагниченность (и интенсивность сигнала ЭПР) “отстает” от роста концентрации магнитных возбуждений. Это качественно согласуется с тем, что показатель степени в зависимости ширины линии от интенсивности по модулю оказался больше единицы, однако остаётся непонятным является ли наблюдаемый показатель степени 3/2 просто случайным совпадением или такой результат может быть получен в какой-то модели.

6.3.4 Определение доминирующих анизотропных спин-спиновых взаимодействий в РНСС

Анализ высокотемпературной ширины линии парамагнетика позволяет установить природу анизотропных спин-спиновых взаимодействий, приводящих к релаксации спиновой прецессии (см. раздел 2.2). Большое количество существенных обменных связей в РНСС и отсутствие сильных симметрийных ограничений на возможные взаимодействия в триклиновом кристалле, делают микроскопическую задачу о вычислении ширины линии магнитного резонанса практически бесполезной. Однако, некоторые качественные результаты могут быть получены.

В высокотемпературную ширину линии могут вносить вклад диполь-дипольное взаимодействие, симметричное анизотропное спин-спиновое взаимодействие и взаимодействие Дзялошинского-Мории. Центр инверсии запрещает взаимодействие Дзялошинского-Мории на самой сильной внутридимерной связи Cu-Cu. Так как элементарная ячейка $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$ включает два иона меди, то анизотропные взаимодействия между ионами меди в квазидвумерном слое могут иметь как однородную, так и знакопеременную составляющие.

Вклад дипольного взаимодействия в высокотемпературную ширину линии оказывается пре-

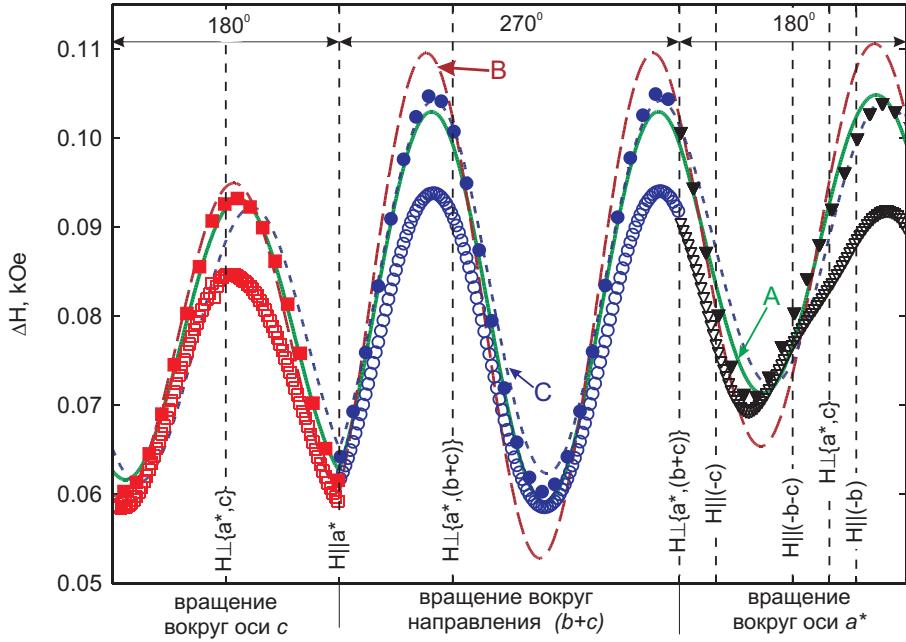


Рис. 6.18: Угловые зависимости полуширины линии ЭПР в РНСС при $T = 25$ К. Открытые символы — результат подгонки экспериментальных данных линией лоренцевой формы. Закрашенные символы — перенормированные с учётом анизотропии g -фактора экспериментальные данные $\widetilde{\Delta H} = \frac{g(\Theta, \varphi)}{2} \Delta H(\Theta, \varphi)$, для наглядности показана каждая пятая точка. Кривые: А — подгонка в модели анизотропного симметричного взаимодействия со свободной ориентацией осей анизотропии и изотропной добавкой, В — в модели анизотропного симметричного взаимодействия со свободной ориентацией осей анизотропии без изотропной добавки, С — с осями анизотропии, совпадающими с осями анизотропии для триплетных возбуждений, и изотропной добавкой. Параметры модельных кривых приведены в таблице 6.5, процедура описана в тексте. Расположение образцов и направление вращения соответствуют рис. 6.9.

небрежимо малым в сравнении с наблюдаемой шириной линии ~ 70 Э*. Вклады в ширину линии от симметричного анизотропного взаимодействия и от взаимодействия Дзялошинского-Мории можно оценить как $\Delta H_{SAE} \simeq \frac{G^2}{g\mu_B J}$ и $\Delta H_{DM} \simeq \frac{D^2}{g\mu_B J}$, где G и D характерные значения параметров симметричного анизотропного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского-Мории. Это даёт оценку для предполагаемых параметров взаимодействия $G, D \simeq 0.33$ К или около 3% от величины щели. С учётом традиционной оценки $\frac{D}{J} \sim \frac{\Delta g}{g}$ и $\frac{G}{J} \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2$, анизотропии g -фактора $\simeq 10\%$ (см. таблицу 6.3) и запрета взаимодействия Дзялошинского-Мории на самой сильной внутридимерной связи, можно предположить, что основной вклад в высокотемпературную ширину линии связан с анизотропным симметричным взаимодействием.

Угловая зависимость полуширины линии ЭПР была измерена для РНСС при температуре $T = 25$ К одновременно с измерением угловой зависимости g -фактора (рис. 6.18). Температура $T = 25$ К уже достаточно низка для проявления эффекта установившихся спиновых корреля-

*Дипольное поле на расстоянии $d = 3.44$ Å равно $H_{dd} \simeq \frac{\mu_B}{d^3} = 230$ Э, что с учётом обменного сужения давало бы вклад в ширину линии $\Delta H_{dd} \simeq \frac{H_{dd}^2}{J/(g\mu_B)} \simeq 0.6$ Э.

Таблица 6.4: Параметры гармоник угловой зависимости перенормированной полуширины линии ЭПР для РНСС при 25 K.

Вращение вокруг направления	ноль отсчёта угла	ΔH_0 кЭ	A_2	A_4	ξ_2 °	ξ_4 °
c	$\mathbf{H} \parallel a^*$	0.0774	-0.2117	0.0084	9.9	12.5
$(b + c)$	$\mathbf{H} \parallel a^*$	0.0825	-0.2727	0.0075	-16.5	-9.9
a^*	$\mathbf{H} \perp \{a^*, (b + c)\}$	0.0877	0.1817	0.0283	-25.1	-1.5

ций, однако известно [190, 191], что при наличии доминирующего механизма релаксации температурная зависимость ширины линии является изотропным множителем. Таким образом (см. рис. 6.16) в первом приближении роль установившихся спиновых корреляций сводится к увеличению примерно на 20% ширины линии по сравнению с высокотемпературным пределом, т.е. к завышению оцениваемых параметров анизотропных спин-спиновых взаимодействий примерно на 10%. Такое завышение не существенно для наших результатов, так как при анализе ширины лорецевой линии методом моментов (см. уравнение (2.9)) возникает определённый с такой же точностью множитель, зависящий от модели обрезки крыльев линии поглощения.

Анизотропия g -фактора вносит два вклада в угловую зависимость ширины линии ЭПР. Во-первых, так как теоретические оценки ширины линии вычисляются при постоянном поле, измеряемая ширина линии “по полю” связана с вычисляемой шириной линии “по частоте” соотношением $\Delta H(\Theta, \varphi) = \frac{\hbar\Delta\omega(\Theta, \varphi)}{g(\Theta, \varphi)\mu_B}$. Этот вклад легко исключить перенормировкой ширины линии

$$\widetilde{\Delta H} = \frac{g(\Theta, \varphi)}{2} \Delta H(\Theta, \varphi) \quad (6.3)$$

перенормированные данные также показаны на рис. 6.18. Во-вторых, в принципе при вычислении второго момента в теории ширины линии также должна учитываться анизотропия g -фактора, так как исходно в теории моментов ван Флека возникают именно коммутаторы гамильтонiana и оператора магнитного момента. Способ учёта этой анизотропии известен и приведён, например, в работах [242, 247], однако с учётом заведомо качественного подхода к вычислению ширины линии в РНСС и громоздкости описания, учитывающего принципиально несовпадающие в триклинном кристалле оси g -тензора и оси анизотропии, этот эффект мы учитывать не будем.

На феноменологическом уровне можно отметить, что в угловых зависимостях ширины линии в РНСС присутствует и вторая, и четвёртая угловые гармоники. Это особенно чётко видно для данных, полученных при повороте вокруг оси a^* , явно имеющих несколько “пилообразный” вид (рис. 6.18). Все угловые зависимости от масштабированной полуширины линии можно подогнать суммой гармоник

$$\widetilde{\Delta H}(\alpha) = \Delta H_0 (1 + A_2 \cos(2(\alpha - \xi_2)) + A_4 \cos(4(\alpha - \xi_4))) \quad (6.4)$$

Таблица 6.5: Параметры моделей, использованных для описания угловой ширины линии ЭПР для PHCC (см. рис. 6.18). Используется калибровка $G^{ZZ} = -G^{XX} - G^{YY}$. Для всех моделей выбраны решения с $G^{ZZ} > 0$, $|G^{ZZ}| > \max(|G^{YY}|, |G^{XX}|)$ и $G^{YY} > G^{XX}$. Углы Эйлера в модели С зафиксированы по результатам определения анизотропии триплетных возбуждений (таблица 6.3).

Модель	G^{XX}	G^{YY}	G^{ZZ}	Изотропный сдвиг, кЭ	Углы Эйлера			Среднеквадр. отклонение, кЭ
	К	К	К		$\alpha, {}^\circ$	$\beta, {}^\circ$	$\gamma, {}^\circ$	
A	-0.111	-0.065	0.176	0.021	140	104	200	0.0013
B	-0.137	-0.065	0.202	—	-41	74	146	0.0042
C	-0.104	-0.068	0.172	0.025	-44	-106	-12	0.0034

параметры гармоник показаны в таблице, направление поворота образца показано на рис. 6.9. Наличие четвёртой гармоники в угловой зависимости ширины линии указывает на то, что ширина линии ЭПР в PHCC, как минимум, не определяется симметричным анизотропным взаимодействием на единственной связи.

Для проверки возможной связи наблюдаемой угловой зависимости ширины линии ЭПР с симметричным анизотропным взаимодействием предположим, что есть какая-то связь Cu-Cu, на которой возникает основной вклад в уширение линии. Тогда можно выбрать декартов базис, в котором тензор симметричного анизотропного взаимодействия будет диагональным. Пренебрегая, как сказано выше, анизотропией g -фактора при вычислении второго момента можно использовать результат работы [247]:

$$M_2 = 2 \frac{S(S+1)}{3} (f_1 [2\lambda_{zz} - \lambda_{xx}\lambda_{yy}]^2 + 10f_2 [\lambda_{xz}^2 + \lambda_{yz}^2] + f_3 [(\lambda_{xx} - \lambda_{yy})^2 + 4\lambda_{xy}^2]) \quad (6.5)$$

здесь $\lambda_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора симметричного анизотропного взаимодействия в системе координат с осью z вдоль магнитного поля, множитель 2 связан с числом учитываемых в работе [247] ближайших соседей, множители f_i описывают изменение с температурой спин-корреляционных функций [248], в высокотемпературном пределе они равны 1. Комбинации компонент тензора $\lambda_{\alpha\beta}$ можно выразить через компоненты G^{XX} , G^{YY} и G^{ZZ} в базисе, в котором тензор симметричного анизотропного взаимодействия диагонален:

$$\begin{aligned}
[2\lambda_{zz} - \lambda_{xx}\lambda_y y]^2 &= [G^{ZZ} (3\cos^2 \Theta - 1) + G^{XX} (3\sin^2 \Theta \cos^2 \phi - 1) + \\
&\quad + G^{YY} (3\sin^2 \Theta \sin^2 \phi - 1)]^2 \\
[\lambda_{xz}^2 + \lambda_{yz}^2] &= [(G^{XX} \cos^2 \phi + G^{YY} \sin^2 \phi - G^{ZZ}) \cos \Theta \sin \Theta]^2 + \\
&\quad + [(G^{YY} - G^{XX}) \sin \Theta \cos \phi \sin \phi]^2 \\
[(\lambda_{xx} - \lambda_{yy})^2 + 4\lambda_{xy}^2] &= 4 [(G^{YY} - G^{XX}) \cos \Theta \sin \phi \cos \phi]^2 + \\
&\quad + [G^{XX} (\cos^2 \Theta \cos^2 \phi - \sin^2 \phi) + G^{YY} (\cos^2 \Theta \sin^2 \phi - \cos^2 \phi) + \\
&\quad + G^{ZZ} \sin^2 \Theta]^2
\end{aligned}$$

здесь Θ и ϕ полярные углы магнитного поля, в отличие от исходной работы [247] здесь нет недиагональных компонент тензора симметричного анизотропного взаимодействия и не учтена анизотропия g -тензора. При анализе мы также потребуем условие калибровки тензора симметричного анизотропного взаимодействия $G^{XX} + G^{YY} + G^{ZZ} = 0$.

Уравнения (2.10), (6.5) позволяют вычислить угловые зависимости ширины линии и подобрать параметры для наилучшего соответствия с перенормированными при помощи уравнения (6.3) экспериментальными данными. Были проверены три модели, результаты подгонки показаны на рис. 6.18:

- A: Модель, предполагающая произвольную ориентацию собственных осей тензора симметричного анизотропного взаимодействия и наличие дополнительного изотропного вклада в ширину линии.
- B: Модель, предполагающая произвольную ориентацию собственных осей тензора симметричного анизотропного взаимодействия без дополнительного изотропного вклада.
- C: Модель, предполагающая совпадение осей тензора симметричного анизотропного взаимодействия с осями эффективной анизотропии для триплетных возбуждений и наличие дополнительного изотропного вклада в ширину линии.

Во всех моделях обменная частота вычислялась для характерного обменного интеграла $J = 12$ К.

Результаты моделирования* показаны на рисунке 6.18, параметры моделей приведены в таблице 6.5. Все модели дают достаточно близкое согласие с экспериментом. В случае модели А, обеспечивающей наилучшее согласие с экспериментом, ось Z оказывается направлена почти параллельно с осью анизотропии для триплетных возбуждений Z_A (угол между ними 4°), оси

*Для подгонки использовалась среда Octave со стандартными минимизационными процедурами для поиска минимума функции невязки. Подгоночная процедура многократно запускалась со случайными начальными условиями, во всех случаях наблюдалась регулярная сходимость к одному из эквивалентных минимумов в пространстве параметров.

X и Y лежат под углом 32° к осям X_A и Y_A . То есть, главная ось анизотропии практически совпадает, но есть небольшие поправки к меньшей анизотропии в нормальной к главной оси плоскости. Эти различия, возможно, связаны с тем, что эффективная анизотропия для *коллективных* триплетных возбуждений формируется в результате некоторого усреднения на масштабе магнитной корреляционной длины, в то время как в высокотемпературном режиме вклад в спиновую релаксацию вносят только ближайшие соседи.

Для модели изолированного димера связь между параметрами анизотропного симметричного взаимодействия и константами эффективной анизотропии известна (см. раздел 1.3.3)*: $\Delta = J - G^{ZZ}/2$, $D = G^{ZZ}/2$ и $E = G^{YY}/2$. В случае PHCC $D = -7900$ МГц ≈ 0.33 К и $E = -1340$ МГц ≈ 0.06 К, что близко по порядку к оценкам параметров анизотропного симметричного взаимодействия. Так как параметры $G^{\alpha\beta}$ из анализа ширины линии находятся с точностью до множителя порядка единицы, можно также сравнить отношение $D/E = 5.9$ и отношение G^{ZZ}/G^{YY} равное 2.7, 3.1 и 2.5 для трёх исследованных моделей. Двукратное различие может быть связано с дополнительным накоплением и усреднением вкладов в эффективную анизотропию коллективных триплетных возбуждений на длине порядка магнитного корреляционного радиуса спин-щелевой системы.

Таким образом можно сделать вывод, что за ширину линии в высокотемпературном режиме и тонкую структуру спектра триплетных возбуждений в PHCC отвечает в основном одно и тоже анизотропное спин-спиновое взаимодействие, по-видимому — симметричное анизотропное взаимодействие.

6.3.5 Антиферромагнитный резонанс в индуцированной полем антиферромагнитной фазе PHCC

Частотно-полевая диаграмма для антиферромагнитного резонанса в PHCC для $\mathbf{H} \parallel a^*$ показана на рисунке 6.19. Качественно поведение частотно-полевой зависимости для этой моды магнитного резонанса аналогично наблюдавшемуся для TlCuCl_3 : выше поля перехода частота этой моды возникает из нуля и растёт по мере развития индуцированного полем параметра порядка.

Частоты антиферромагнитного резонанса в PHCC также можно интерпретировать в рамках “наивной” модели как низкочастотную не зависящую от поля моду колебаний коллинеарного антиферромагнетика при $H \gg \sqrt{H_A H_E}$. Частота низкочастотной моды АФМР для коллинеарного антиферромагнетика $f \propto \sqrt{H_A H_E}$ и пропорциональна величине параметра порядка [200]. В силу низкой симметрии кристалла PHCC использованное в эксперименте поле $\mathbf{H} \parallel a^*$ не совпадает с осями анизотропии, что делает возможным связь такой моды колебаний с поляризованным перпендикулярно к внешнему высокочастотному магнитному полем. Для проверки связи измеренной частоты магнитного резонанса с величиной параметра порядка [8] мы подогнали эти

*Энергии триплетных подуровней в модели эффективной анизотропии равны Δ и $\Delta + D \pm E$. Для димера с анизотропным симметричным взаимодействием они же равны $J - G^{ZZ}/2$ и $J \pm G^{YY}/2$

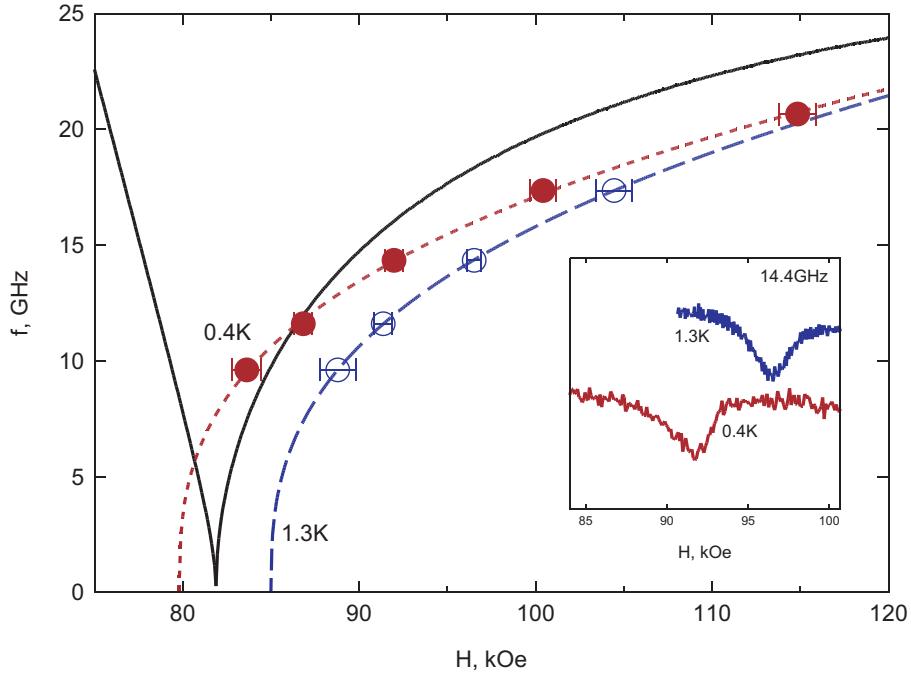


Рис. 6.19: Частотно-полевая диаграмма для сигнала магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе РНСС. Открытые символы — $T = 1.3$ К, закрашенные символы — $T = 0.4$ К. Пунктирные кривые — подгонка зависимостью $f \propto (H - H_c)^\beta$, значения полученных критических полей и экспонент приведены в тексте. $\mathbf{H} \parallel a^*$. Сплошная кривая — вычисленная в рамках гидродинамической модели зависимость энергии нижней ветви возбуждений от магнитного поля, вычисления проведены для параметров, соответствующих анизотропии триплетных возбуждений (см. текст). На вставке: примеры спектров резонансного поглощения на частоте 14.4 ГГц при различных температурах.

данные зависимости

$$f \propto (H - H_c)^\beta, \quad (6.6)$$

найденные значения критических полей: (85 ± 1) кЭ при $T = 1.3$ К и (80 ± 1) кЭ при $T = 0.4$ К согласуются в пределах погрешности с известными данными по намагниченности [8], а значение критической экспоненты $\beta = (0.36 \pm 0.03)$ совпадает с измеренным значением критической экспоненты зависимости параметра порядка от магнитного поля [8].

Частота антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе может быть последовательно найдена в рамках гидродинамической модели (см. 1.3.4. Лагранжиан гидродинамической модели состоит из обменной части (1.22), анизотропных поправок связанных с тонкой структурой триплетных уровней (1.23) и анизотропных поправок, описывающих анизотропию g -фактора (5.10). Параметры гидродинамической модели подбираются так, чтобы в малых полях предсказания гидродинамической модели совпадают с предсказаниями модели эффективной анизотропии. Для нахождения определяющей обменную щель в спектре постоянной A в (1.22) была выбрана величина критического поля при $\mathbf{H} \parallel b$ при $T = 65$ мК, определённая

по данным упругого рассеяния нейтронов как поле возникновения брэгговского пика [8].* Это приводит к следующим значениям параметров гидродинамической модели: $A = 56.64 \times 10^3$ ГГц 2 , $b_1 = 1.26 \times 10^3$ ГГц 2 , $b_2 = -0.63 \times 10^3$ ГГц 2 , $\gamma = 2.867$ ГГц/кЭ и $\xi = 0.1133$.

Параметр β при η^4 определяет величину параметра порядка выше H_{c1} (см. (1.30)). В поле 137 кЭ, приложенном вдоль оси b , значению намагниченности подрешётки равному 0.33 от номинала [8], соответствует $\beta = (300 \pm 10) \times 10^3$ ГГц 2 .

Результаты расчёта частоты нижней ветви спектра в рамках гидродинамической модели как несколько ниже, так и выше критического поля для $\mathbf{H}||a^*$ показаны на рисунке 6.19. Дополнительных подгоночных параметров не использовалось. Модельный расчёт демонстрирует неплохое согласие с экспериментом. Необходимо однако отметить, что вычисленное для этих параметров гидродинамической модели направление параметра порядка в индуцированной полем упорядоченной фазе для случая $\mathbf{H}||b$ отличается от установленного в эксперименте по нейтронной дифракции [8] примерно на 10°. Это различие связано с тем, что в лагранжиане гидродинамической модели оказываются существенны и другие, отброшенные в нашей модели, инварианты, однако в виду низкой симметрии образца их число слишком велико и дальнейшее уточнение модели представляется не имеющим практического смысла.

6.3.6 Анизотропия критического поля закрытия спиновой щели

Анизотропия критических полей, отмеченная в РНСС, связывалась в первую очередь с анизотропией g -фактора [8]. Обнаруженное расщепление триплетных подуровней также влияет на анизотропию поля закрытия спиновой щели, причём в случае РНСС эффекты анизотропии g -фактора ($\Delta H_c \simeq \frac{\Delta g}{g} H_c \simeq 10$ кЭ) и расщепления триплетных подуровней ($\Delta H_c \simeq \frac{D}{\gamma} \simeq 3$ кЭ) оказываются близки по величине, а из-за разной ориентации главной оси g -тензора и главной оси анизотропии их вклады могут сочетаться не очевидным образом. Поэтому представляет интерес проверка разных моделей для определения критических полей: модели, учитывающей только анизотропию g -фактора; экстраполированной вплоть до поля насыщения модели эффективной анизотропии с учётом расщепления триплетных подуровней и анизотропии g -фактора; гидродинамической модели. Модель эффективной анизотропии была проанализирована в разделе 6.3.2 выше, параметры гидродинамической модели приведены в разделе 6.3.5.

Результаты сравнения эксперимента и предсказаний разных моделей собраны в таблице 6.6. Все три модели дают достаточно близкое согласие с экспериментом, так что только по результатам этого сравнения невозможно аргументировано предпочесть одну из них. Это связано с тем, что в изучавшихся экспериментально ориентациях РНСС эффект анизотропии g -фактора оказывается всё же основным. Гидродинамическая модель является более физически обоснованной,

*Такой выбор позволяет более точно найти параметры модели. Данные о непосредственно измеряемой величине щели в РНСС известны с точностью чуть лучше нескольких процентов, в то время как критические поля измеряются с точностью в десятые доли процента.

Таблица 6.6: Сравнение экспериментально измеренных значений энергии триплетных подуровней в нулевом поле и значений критического поля для РНСС в различных ориентациях с результатами различными моделями. Значения g -фактора для прivedенных ориентаций вычислены по найденным характеристикам g -тензора (таблица 6.3) и приводятся для сведения. Оценка точности вычисления модельных параметров: для значений энергии подуровней в нулевом поле абсолютная точность ± 2 ГГц, разность энергии подуровней определена с точностью ± 0.4 ГГц; критические поля: ± 0.8 кЭ. Погрешности в основном связаны с точностью определения g -фактора.

Энергия триплетных подуровней, ГГц:	Эксперимент	Только анизотропия	Модель g -фактора	Модель анидектической анизотропии	Гидродинамическая модель анизотропии
$H \perp (-1, 1, 0)$ ($g_{\perp}(-1, 1, 0) = 2.183$)	247^a	235.6	233.6	234.0	
$H \parallel a^*$ ($g_{a^*} = 2.064$)			236.2	236.6	
$H \parallel b$ ($g_b = 2.253$)			242.8	243.2	
<hr/>					
Значения критического поля H_c , кЭ:					
$H \perp (-1, 1, 0)$ ($g_{\perp}(-1, 1, 0) = 2.183$)	79.0 ± 0.7^b	77.1	77.4	77.0	
$H \parallel a^*$ ($g_{a^*} = 2.064$)	82.9 ± 0.5^b	81.5	82.7	81.9	
$H \parallel b$ ($g_b = 2.253$)	74.7 ± 0.1^e	74.7	74.7	74.7	
$H \parallel c$ ($g_c = 2.122$)	76 ± 2^c	79.3	79.6	78.9	

^aРабота [8], дейтерированный РНСС, неупругое рассеяние нейтронов, $T = 60$ мК
^bРабота [156], измерения теплоёмкости в дейтерированном РНСС, выращенном по той же методике, что и использованные в работе образцы, $C(H)$ при $T = 0.5$ К

^cРабота [8], измерения намагниченности при 0.46 К

^dРабота [230], по частотно-полевым зависимостям АФМР при 0.45 К

^eРабота [8], дейтерированный РНСС, позиление магнитных брэгговских пиков при $T = 65$ мК

так как позволяет учесть и анизотропию g -фактора, и тонкую структуру уровней триплетных возбуждений, а также не ограничена полями $H \ll H_c$ и позволяет описать частоты собственных колебаний для антиферромагнитной фазы.

6.4 Выводы

При помощи методики спектроскопии магнитного резонанса в квазидвумерном спин-щелевом парамагнетике РНСС обнаружена тонкая структура триплетных уровней. Исследование угловых зависимостей спектров поглощения позволило полностью установить параметры эффективной анизотропии для триплетных возбуждений (как величины эффективных констант анизотропии и главные значения g -тензора, так и ориентации осей анизотропии и главных осей g -тензора относительно кристалла). Показано, что лёгкая ось анизотропии для триплетных возбуждений и лёгкая ось анизотропии для параметра порядка при $H > H_{c1}$ существенно различаются.

Обнаружен низкочастотный сигнал антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитной фазе при $H > H_{c1}$. В рамках гидродинамической модели получено описание собственных частот магнитного резонанса как выше, так и ниже критического поля закрытия спиновой щели.

Анализ высокотемпературной ширины линии магнитного резонанса показывает, что возникающая эффективная анизотропия для триплетных возбуждений связана с анизотропным симметричным спин-спиновым взаимодействием, полученные оценки параметров взаимодействия находятся в согласии с наблюдаемым в низкотемпературных экспериментах расщеплением триплетных подуровней.

Изменение ширины линии ЭПР с температурой позволяет выделить несколько режимов релаксации спиновой прецессии. При $T \gtrsim \Delta$ наблюдается рост ширины линии при охлаждении $\Delta H \propto (1 + (\Theta/T)^2)$, происхождение такой зависимости в квазидвумерном РНСС объяснения не имеет. При $T < \Delta$ основным вкладом в спиновую релаксацию оказывается механизм обменного сужения тонкой структуры спектра триплетных возбуждений с зависящей от температуры обменной частотой.

Проведено сравнение наблюдаемой анизотропии критического поля закрытия спиновой щели и предсказаний различных моделей, учитывающих как анизотропию g -фактора, так и появление тонкой структуры спектра триплетных возбуждений. В случае РНСС эффект анизотропии g -фактора оказывается определяющим для величины критического поля.

Результаты представленных в этой главе исследований опубликованы в работах [156, 230] (соответственно, [C7] и [C2] из списка публикаций на стр. 11-12).

Глава 7

DIMPY: квазиодномерная система типа “спиновая лестница”

Соединение со спиновой структурой типа “спиновая лестница” ($C_7H_{10}N_2)_2CuBr_4$, сокращённо обозначаемое DIMPY, является примером почти идеальной квазиодномерной гейзенберговской спиновой системы. Структура обменных связей в DIMPY оказывается гораздо проще, чем в описанных выше трёхмерной ($TlCuCl_3$) и квазидвумерной (PHCC) системах связанных димеров, что позволяет построить компактную модель спин-спиновых взаимодействий в этом спин-щелевом парамагнетике.

В этой главе приводятся полученные автором результаты исследования DIMPY при помощи метода магнитно-резонансной спектроскопии. Экспериментально обнаружена тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений, установлена связь эффективной анизотропии для триплетных возбуждений с микроскопическим взаимодействием Дзялошинского-Мории. Экспериментально изучена релаксация спиновых возбуждений и обнаружено несколько режимов спиновой релаксации в интервале температур от 0.45 К до 300 К.

Часть полученных в результате совместных исследований результатов вошла в кандидатскую диссертацию М.А.Файзулина[†] (Казанский федеральный университет, 2015) [249] и выполненную под научным руководством автора кандидатскую диссертацию Ю.В.Красниковой (ИФП РАН, 2021) [138], ниже подробно будут обсуждаться не вошедшие в эти работы или остающиеся до конца не объяснёнными результаты.

7.1 Структура и свойства DIMPY

Металлоорганическое соединение DIMPY ($(C_7H_{10}N_2)_2CuBr_4$) кристаллизуется в моноклинную структуру с параметрами решётки, приведёнными в таблице 7.1. Кристаллическая структу-

[†]М.А.Файзуллин (КазГУ) провёл теоретический анализ высокотемпературной ширины линии магнитного резонанса в DIMPY.

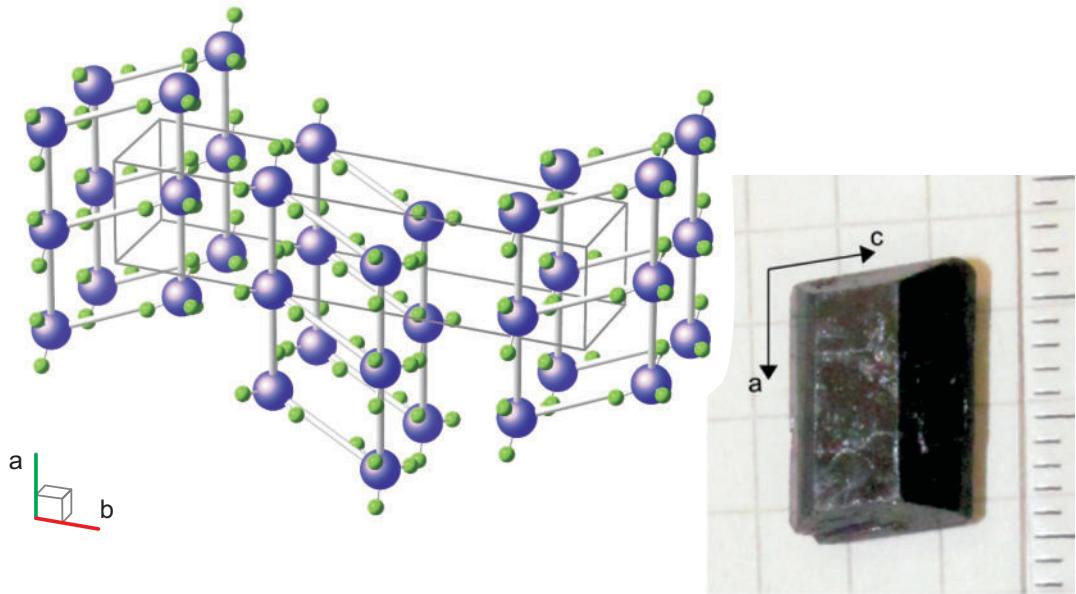


Рис. 7.1: Слева: Фрагмент кристаллической структуры соединения DIMPY ($(C_7H_{10}N_2)_2CuBr_4$). Показаны только положения атомов меди (большие синие шары) и брома (маленькие зелёные шары), а также обменные связи, формирующие лестничную структуру. Рисунок автора. Справа: кристалл DIMPY с естественной огранкой, фотография из работы [235].

ра этого соединения показана на рис. 7.1. Пары цепочек ионов меди формируют структуры лестничного типа, направленные вдоль оси a моноклинного кристалла. Соответствие DIMPY модели “спиновой лестницы” было подтверждено в многочисленных экспериментах по измерению намагниченности [70, 71, 250] (см. рисунки 7.2, 7.3) и в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [251, 253, 254] (см. рисунок 7.4). В спектре возбуждений имеется щель $\Delta = 0.33$ мэВ, поле закрытия спиновой щели равно примерно 30 кЭ, поле насыщения $H_{c2} \simeq 300$ кЭ.

Сравнение измеренных спектров нейтронного рассеяния с результатами моделирования методом DMRG [254] показало, что возбуждения в DIMPY хорошо описываются в модели спиновой лестницы с доминирующим обменным взаимодействием вдоль направляющих*, что является редкостью для спиновых лестниц (см. таблицу 1.2). Величина обменного интеграла вдоль направляющих лестничной структуры равна 1.42 мэВ, а вдоль перекладин 0.82 мэВ [254]. Минимум спектра возбуждений находится на антиферромагнитном волновом векторе π/a вдоль цепочек (рис. 7.4). В спектре возбуждений наблюдается также ещё одна высокочастотная ветвь, связанная с существованием в лестничной структуре двух типов возбуждений с различной чётностью к перестановке направляющих (см. раздел 1.2.2), эта ветвь не существенна для описания наблюданной в наших опытах низкочастотной динамики.

В DIMPY наблюдалось индуцированное магнитным полем антиферромагнитное упорядочение, проявляющееся в характерном расщеплении спектров ЯМР ниже температуры упорядоче-

*strong-leg ladder в англоязычной литературе

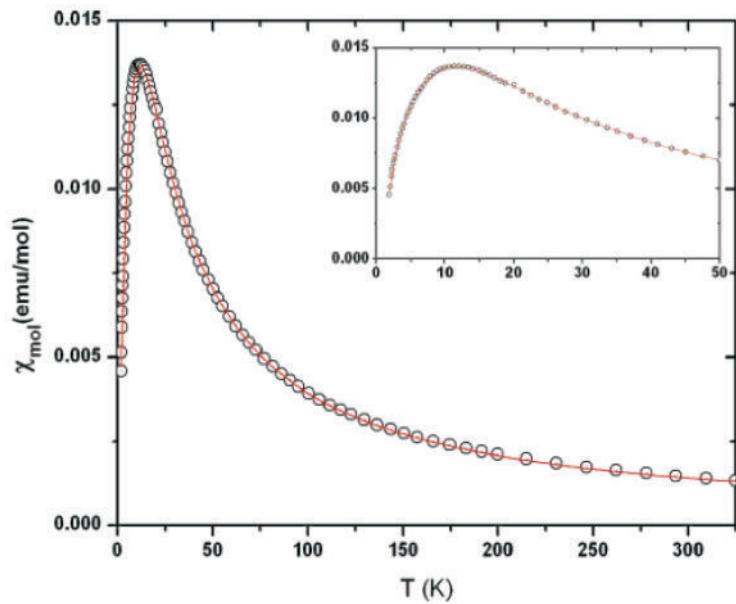


Рис. 7.2: Магнитная восприимчивость для порошкового образца DIMPY. На вставке: низкотемпературная часть зависимости. Из работы [250].

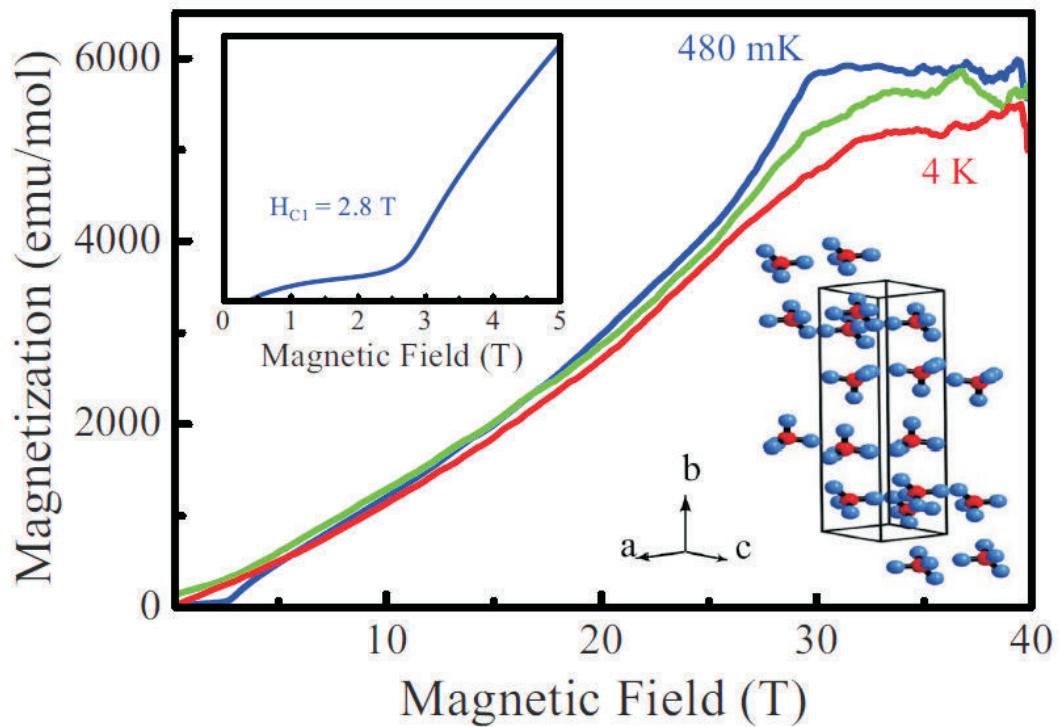


Рис. 7.3: Зависимость намагниченности от магнитного поля в DIMPY. $\mathbf{H} \parallel b$. Из работы [71].

Таблица 7.1: Параметры кристаллической структуры DIMPY ($(C_7H_{10}N_2)_2CuBr_4$), по данным работы [250]. Приведены только позиции меди и брома

Группа симметрии:	P2(1)/n (C_{2h}^5 , No.14)		
<i>a</i>	7.504 Å		
<i>b</i>	31.613 Å		
<i>c</i>	8.202 Å		
β	98.97°		
	x	y	z
Cu	0.7885	0.6281	0.3535
Br1	0.4951	0.6340	0.1865
Br2	0.9694	0.6366	0.1412
Br3	0.9164	0.5656	0.4864
Br4	0.7581	0.6713	0.5811

ния (см. рисунок 1.20) [135] и в характерных лямбда-аномалиях теплоёмкости [70, 252]. Однако, появление антиферромагнитных брэгговских пиков в упорядоченной фазе DIMPY не было обнаружено, причина этого не ясна (см. [89], стр. 125). Максимальная температура упорядочения составляла около 0.3 К в поле 15 Тл, фазовая диаграмма показана на рисунке 7.5. Наблюдаемая температура упорядочения соответствует в модели среднего поля межлестничному гейзенберговскому взаимодействию $n \times J' \sim 6$ мкэВ, где n — число связанных межлестничным взаимодействием “спиновых лестниц” [70]. Универсальное для одномерной модели Томонаги-Латтинжера поведение DIMPY выше критического поля закрытия спиновой щели изучалось в работах [93, 135].

В DIMPY имеется два класса “спиновых лестниц”, которые совмещаются поворотом вокруг винтовой оси второго порядка, параллельной оси *b* кристалла. Внутри каждой из лестничных структур имеется центр инверсии в центре “перекладины”. Наличие центра инверсии обеспечивает тождественность *g*-тензоров всех ионов в данной “спиновой лестнице” и запрещает взаимодействие Дзялошинского-Мории на перекладине лестничной структуры. Вдоль созданных операций трансляции направляющих “спиновой лестницы” взаимодействие Дзялошинского-Мории разрешено и однородно (не имеет знакопеременной компоненты), вектора Дзялошинского-Мории на двух направляющих лестничной структуры строго противоположны. Наличие разрешенного симметрией DIMPY взаимодействия Дзялошинского-Мории проявляется в возникновении тонкой структуры спектра ЭПР триплетных возбуждений [152], а также в появлении дополнительной высокочастотной моды магнитного резонанса, запрещённой в обменном приближении [255].

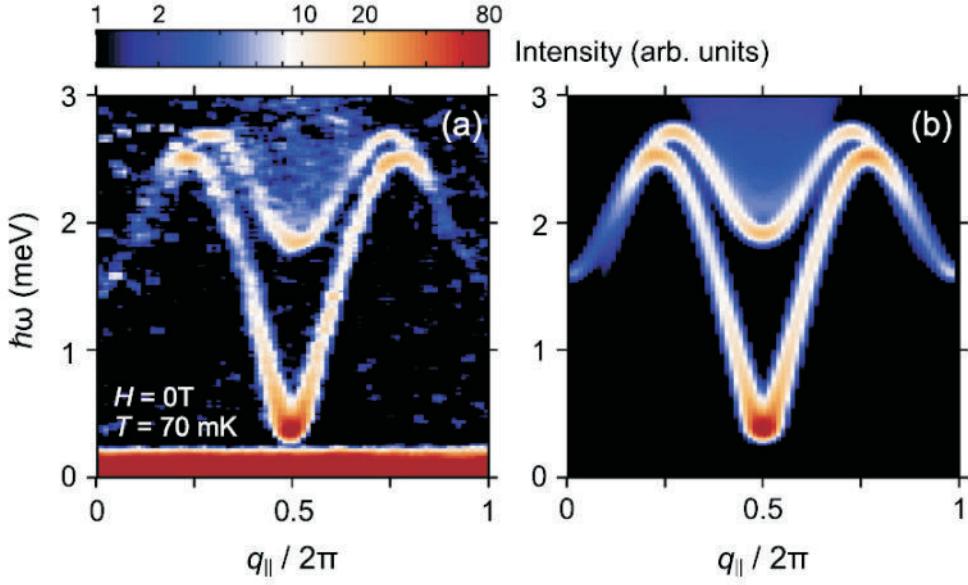


Рис. 7.4: Сравнение экспериментально измеренной карты интенсивности неупругого рассеяния нейтронов в DIMPY (а) и смоделированной методом DMRG карты интенсивности неупругого рассеяния для модельной гейзенберговской спиновой лестницы (б) в отсутствие приложенного магнитного поля. Параметры модели $J_{\parallel} = 1.42$ мэВ и $J_{\perp} = 0.82$ мэВ. Из работы [251].

7.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов

Кристаллы DIMPY были выращены в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной технической высшей школы Цюриха (ETH-Zürich) методом роста из раствора в температурном градиенте [89, 235]. Выращенные кристаллы имеют естественную огранку, как показано на рис. 7.1. Образцы DIMPY стабильны при атмосферных условиях и не требуют особых мер осторожности при монтаже.

Различные ориентации g -тензора в спиновых лестницах двух классов, совмещаемых винтовой осью симметрии, приводят к тому, что в произвольной ориентации поля сигнал магнитного резонанса от двух классов “спиновых лестниц” будет наблюдаться в разных полях, а при $\mathbf{H} \parallel b$ и $\mathbf{H} \perp b$ сигналы магнитного резонанса от двух классов лестничных структур совпадают. Наличие развитой грани (010) (см. рис. 7.1) позволяет удобно монтировать образец на дно микроволнового резонатора для измерений в ориентации $\mathbf{H} \parallel b$. Второй удобной для монтажа ориентацией была выбрана установка образца на сапфировой подставке так, что поле приложено по биссектрисе между осями a и b (образец крепится плоскостью (010) на срезанный под углом 45° сапфировый держатель, при этом длинное ребро естественной огранки фиксируется в нормальной к дну резонатора плоскости). Это второе направление оказалось близко к ориентации, в которой различие g -факторов “спиновых лестниц” двух классов максимально, оно не совпадает

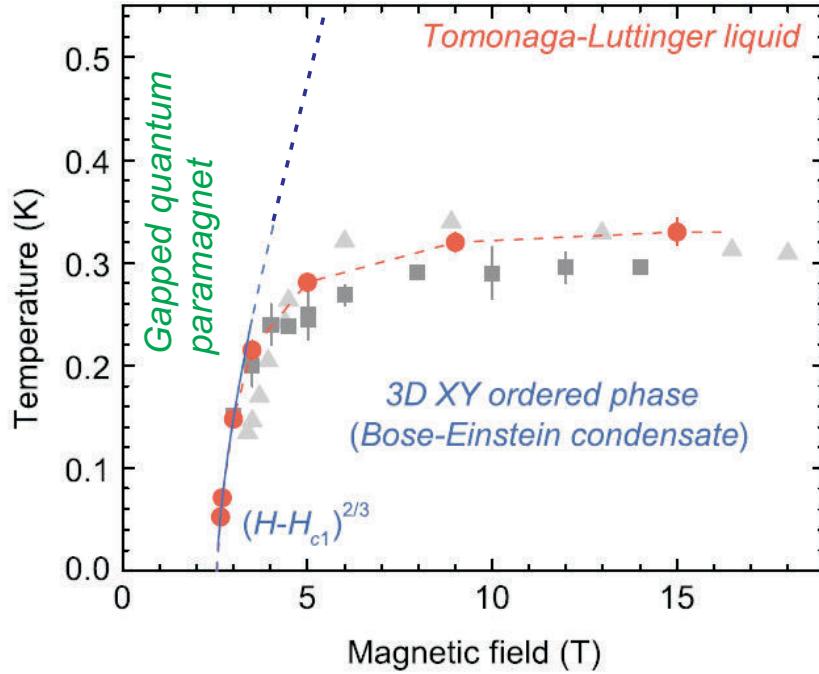


Рис. 7.5: Фазовая диаграмма DIMPY. Кружки — температуры перехода по ЯМР-экспериментам [135], квадраты — температуры перехода по измерениям теплоёмкости [70], треугольники — температуры перехода по измерениям теплоёмкости и магнетокалорического эффекта [252]. Граница между низкополевым парамагнитным состоянием и состоянием жидкости Томонаги-Латтинжера условна. На основе рисунка из [135].

ни с каким кристаллографическим направлением и будет обозначено \mathcal{N} для краткости. Измерение спектров ЭПР в ориентациях $\mathbf{H} \parallel b$ и $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$ позволяло фактически изучить три ориентации магнитного поля относительно “спиновой лестницы”.

Для определённости при анализе данных будет использоваться декартова система координат с $Y \parallel b$ и $X \parallel a$.

7.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

7.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в DIMPY

Пример низкотемпературных спектров ЭПР-поглощения в DIMPY приведён на рисунке 7.6. Две компоненты сигнала поглощения при температуре 3 К при $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$ связаны с присутствием в кристалле двух по разному повернутых лестничных структур (рис. 7.1). При $\mathbf{H} \parallel b$ обе лестничные структуры одинаково сориентированы относительно поля и наблюдалась единственная компонента поглощения. Сигнал ЭПР теряет интенсивность при охлаждении в качественном согласии с термоактивационным законом. При температуре около 1 К при $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$ наблюдалось слабое расщепление обеих спектральных компонент, связанное с разрешением тонкой структуры

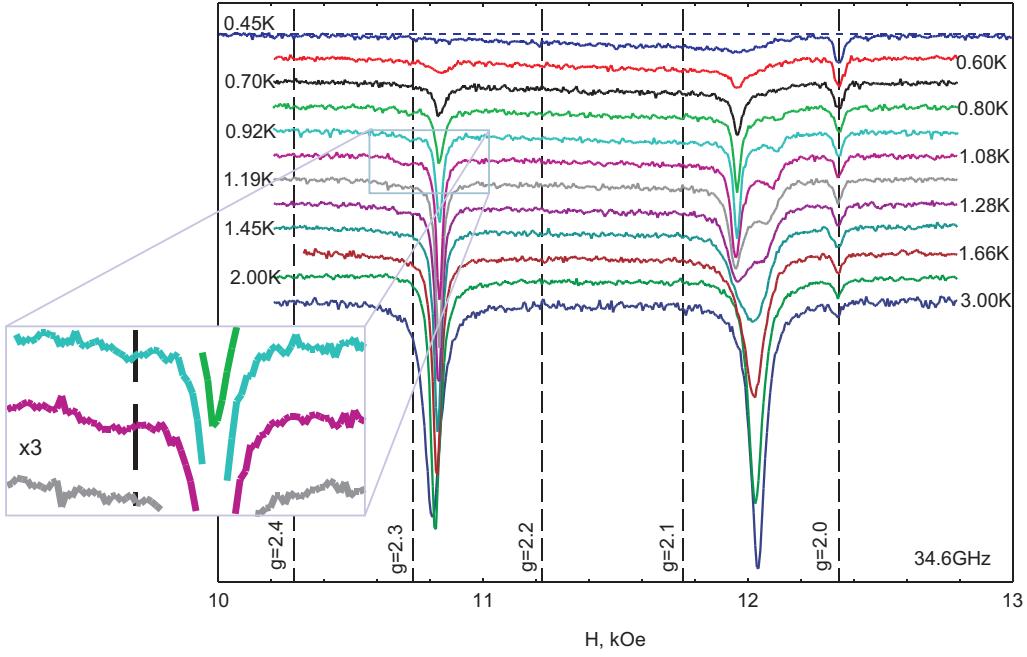


Рис. 7.6: Низкотемпературные спектры резонансного поглощения в DIMPY. На выноске изображён увеличенный в 3 раза по обеим осям фрагмент основного графика. $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$, $f = 34.6$ ГГц. Вертикальные пунктирные линии отмечают поля поглощения, соответствующие указанным значениям g -фактора, dpph — метка ДФПГ ($g = 2.00$).

спектра триплетных возбуждений. Величина расщепления спектральных компонент составила 100...150 Э. При $\mathbf{H} \parallel b$ разрешённой тонкой структуры не наблюдалось, но вблизи $T = 1$ К линия поглощения несколько искажалась и демонстрировала максимум ширины линии, что указывает на неразрешенное расщепление линии ЭПР, величина этого расщепления менее 20 Э.

Двухквантовый переход в поле, близком к половине поля обычного ЭПР, не наблюдался. Это связано с малостью параметров эффективной анизотропии (расщепление линий тонкой структуры спектра ЭПР в DIMPY составляет 0.3...0.4 ГГц против 10...20 ГГц для РНСС или TlCuCl_3), из-за которой направление магнитного поля играет роль оси квантования и двухквантовый переход оказывается практически запрещённым в условиях эксперимента.

Температурная зависимость интенсивности ЭПР-поглощения может быть отмасштабирована на температурную зависимость статической восприимчивости (рис. 7.7). При низких температурах энергия активации для интенсивности сигнала резонансного поглощения $I_{ESR} \propto e^{-\Delta_{ESR}/T}$ равна $\Delta_{ESR} = (2.8 \pm 0.2)$ К. Это значение щели чуть меньше значения щели в спектре $\Delta \approx 3.6$ К, определённого из критических полей [71] или данных неупругого рассеяния нейтронов [251, 253, 254]. Такое уменьшение измеряемой величины щели связано с тем, что поле магнитного резонанса на рис. 7.6 составляет примерно 1/3 от поля закрытия спиновой щели, так что энергия нижнего триплетного подуровня в обменном приближении (как раз и определяющая энергию активации для интенсивности ЭПР-поглощения) также уменьшается примерно

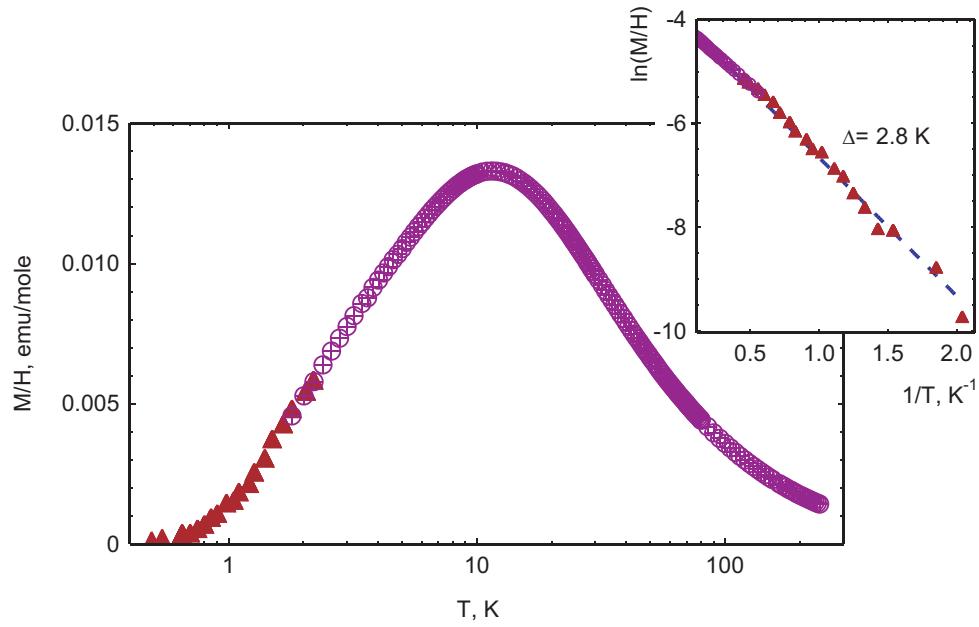


Рис. 7.7: Магнитная восприимчивость (кружки) и отмасштабированная интегральная интенсивность ЭПР-поглощения (треугольники) в DIMPY. На вставке: зависимость логарифма восприимчивости и интенсивности поглощения от обратной температуры, пунктирная прямая соответствует термоактивационному закону с щелью $\Delta = 2.8$ К.

на 30%.

Две разрешённые линии тонкой структуры при $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$ имеют существенно различные интенсивности, причём взаимная ориентация интенсивной и слабой линий тонкой структуры отличается для левой и правой компонент спектра. Такое различие интенсивности компонент тонкой структуры ожидаемо: интенсивная линия тонкой структуры возникает при переходах с нижнего триплетного уровня на средний, слабая линия — при переходах со среднего триплетного уровня на верхний. Различное взаимное положение сильной и слабой линий тонкой структуры для относящихся к спиновым лестницам разных классов компонент поглощения соответствует смене знака эффективной константы анизотропии при изменении угла между полем и осью эффективной анизотропии (см. (1.19)). Действительно, анализ интенсивностей интенсивной и слабой линий тонкой структуры при измерениях на разных частотах (когда сигнал парамагнитного резонанса наблюдается в разных полях) [138, 152] показал, что с точностью эксперимента интенсивность обеих линий следует термоактивационному закону, но для интенсивной линии щель равна $\Delta = \Delta_0 - g\mu_B H = \Delta_0 - hf$, а для слабой линии $\Delta = \Delta_0$ (здесь $\Delta_0 = 0.33$ мэВ щель в спектре в нулевом поле, определённая по неупругому рассеянию нейтронов [251, 253, 254]).

В DIMPY не наблюдалось синглет-триплетных переходов и сигнала антиферромагнитного резонанса. Отсутствие синглет-триплетных переходов в доступном диапазоне частот связано с тем, что минимум спектра (рис. 7.4) находится на “антиферромагнитном” волновом векторе, и для получаемых трансляцией направляющих лестничной структуры в принципе не может воз-

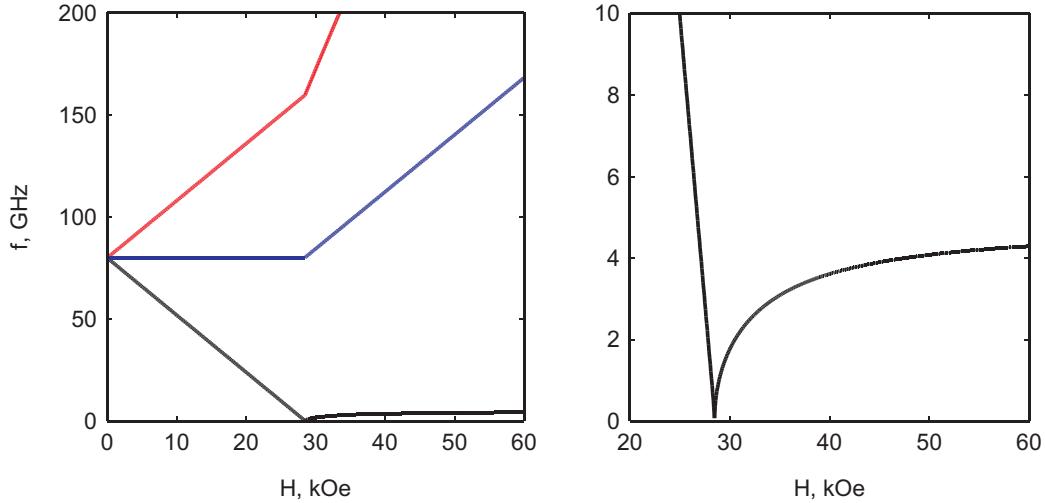


Рис. 7.8: Смоделированные в рамках гидродинамической модели частотно-полевые зависимости для синглет-триплетных переходов в минимум спектра и собственных частот в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе для параметров DIMPY. Численные параметры, использованные для оценки, приведены в тексте.

никнуть знакопеременной компоненты анизотропных спин-спиновых взаимодействий, способной смешать синглетное основное состояние с $q = 0$ и триплетные возбуждения с $q = \pi/a$. Переходы между синглетным состоянием и возбуждениями с $q = 0$, даже если они слабо разрешены анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, окажутся вне используемого в эксперименте диапазона частот: энергия возбуждений при $q = 0$ соответствует частоте ≈ 370 ГГц в нулевом поле и уменьшается до примерно 300 ГГц в поле закрытия спиновой щели. Высокочастотная мода магнитного резонанса с такой щелью, вероятно соответствующая переходу в триплетное состояние с $S_z = 0$, наблюдалась в работе [255].

Антиферромагнитный резонанс в DIMPY в наших экспериментах не мог наблюдаться, так как антиферромагнитное упорядочение имеет место при температурах ниже 0.3 К (рис. 7.5), не достижимых в криостате с откачкой паров гелия-3. Ожидаемую при $T = 0$ частоту моды антиферромагнитного резонанса можно оценить в гидродинамической модели для случая одноосной анизотропии (1.33). Щели 0.33 мэВ в нулевом поле соответствуют параметру гидродинамической модели $A = 6400$ ГГц², расщеплению тонкой структуры 150 Э соответствует (см. (1.27)) параметр $b = -22$ ГГц² (знак выбран в соответствии с предположениями при выводе уравнения (1.33)), g -фактор примем изотропным с $\gamma = 2.80$ ГГц/кЭ ($g = 2.00$). Результаты моделирования показаны на рисунке 7.8: ожидаемые частоты низкочастотной моды АФМР в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе оказываются ниже 5 ГГц.

7.3.2 Тонкая структура спектров ЭПР триплетных возбуждений и анизотропные спин-спиновые взаимодействия

Малое число обменных связей в спиновой лестнице позволяет строить компактные микроскопические модели для описания тонкой структуры спектра возбуждений. Наличие центра инверсии на перекладине лестничной структуры и трансляционная симметрия вдоль направляющих разрешает в DIMPY существование однородного вдоль направляющих взаимодействия Дзялошинского-Мории (со строго противоположными векторами Дзялошинского на направляющих одной спиновой лестницы) и запрещает взаимодействие Дзялошинского-Мории на перекладине лестничной структуры. Роль взаимодействия Дзялошинского-Мории для спиновой динамики в DIMPY подтверждает анализ высокотемпературной ширины линии ЭПР [152, 249] (см. краткое описание ниже в разделе 7.3.5), который также позволил определить направления вектора Дзялошинского в лестничных структурах DIMPY $\mathbf{D} = (\pm 0.21 \text{ K}, -0.20 \text{ K}, \pm 0.11 \text{ K})$, здесь знаки \pm относятся к векторам Дзялошинского в по-разному ориентированных классах спиновых лестниц.

Таким образом, минимальная модель, учитывающая анизотропные спин-спиновые взаимодействия, для DIMPY включает всего три параметра: две константы обменного взаимодействия J_{leg} и J_{rung} и длину вектора Дзялошинского $|\mathbf{D}|$.

Оценки в модели доминирующего обменного взаимодействия *на перекладине* лестничной структуры показывают, что однородное вдоль направляющих взаимодействие Дзялошинского-Мории создаёт для триплетных возбуждений в минимуме спектра анизотропию типа “лёгкая плоскость” с расщеплением подуровней на $\delta E = -\frac{D^2}{2J_{\perp}}$, где D — длина вектора Дзялошинского [148, 149] (см. 1.3.3). Для получения расщепления линий тонкой структуры спектра ЭПР в 150 Гц по этой оценке необходима величина взаимодействия Дзялошинского $D \sim 0.7 \text{ K}$ (для оценки взято значение $J = 1 \text{ мэВ}$), достаточно близкое к традиционной оценке $\frac{D}{J} \sim \frac{\Delta g}{g}$ и к значению $|\mathbf{D}| = 0.31 \text{ K}$, полученному при анализе высокотемпературной ширины линии.

Если бы направление главной оси анизотропии для триплетных возбуждений определялось только взаимодействием Дзялошинского-Мории, значение эффективной константы анизотропии определялось бы только направлением приложенного поля относительно вектора Дзялошинского-Мории $\mathbf{D} = (\pm 0.21 \text{ K}, -0.20 \text{ K}, \pm 0.11 \text{ K})$ (см. (1.19)). В пределе слабой анизотропии величина расщепления тонкой структуры пропорциональна эффективной константе анизотропии, что позволяет получить численно ожидаемое в этом случае отношение расщеплений тонкой структуры спектра в трёх изученных ориентациях поля:

$$\delta_{H||\mathcal{N}}^{(1)} : \delta_{H||\mathcal{N}}^{(2)} : \delta_{H||b} = -0.50 : 0.81 : 0.12 \quad (7.1)$$

С учётом анизотропии g -фактора первый ответ соответствует правой компоненте сигнала поглощения при $H||\mathcal{N}$. Знак “плюс” соответствует тому, что для данной ориентации эффективная

анизотропия имеет тип “лёгкая плоскость”, знак “минус” соответствует эффективной анизотропии типа “лёгкая ось”.

Наблюдаемая картина частично соответствует этому предсказанию. При $\mathbf{H} \parallel b$ расщепления тонкой структуры не наблюдалось, что качественно соответствует заметно меньшей величине ожидаемого расщепления. Наблюдаемое отношение интенсивности линий тонкой структуры для относящихся к разным спиновым лестницам компонент поглощения при $H \parallel \mathcal{N}$ (рис. 7.6, 7.9) соответствует предсказанию: для правой компоненты более интенсивная линия тонкой структуры находится левее, как и характерно для легкоосной анизотропии (см. рис. 1.25), а для левой компоненты спектра поглощения более интенсивная правая линия тонкой структуры соответствует легкоплоскостной анизотропии. Однако амплитуды расщепления тонкой структуры не описываются в этой простой модели: для правой компоненты спектра поглощения при $H \parallel \mathcal{N}$ наблюдаемое расщепление тонкой структуры заметно больше, чем для левой, в то время как уравнение (7.1) предсказывает обратное отношение.

Возможной причиной этого расхождения является присутствие симметричного анизотропного взаимодействия. Это взаимодействие формально более слабое, чем взаимодействие Дзялошинского-Мории и возникает во втором порядке теории возмущений по спинорбитальному взаимодействию. Однако, в модели доминирующего обменного взаимодействия на перекладинах лестничной структуры можно показать [138, 152], что симметричное анизотропное взаимодействие на перекладинах “спиновой лестницы” даёт линейные по параметрам взаимодействия поправки к энергии триплетных подуровней (см. также раздел 6.3.4), в то время как аналогичное взаимодействие на направляющих даёт только квадратичный вклад. В ширину линии ЭПР и взаимодействие Дзялошинского-Мории, и симметричное анизотропное взаимодействие входят квадратично. Таким образом, симметричное анизотропное взаимодействие может давать заметный вклад в расщепление триплетных подуровней, но незначительно влиять на ширину линии ЭПР. Отметим для оценки, что максимальное наблюдаемое расщепление линий тонкой структуры на 150 Э соответствует расщеплению триплетных подуровней в нулевом поле на примерно 20 мК, и такая величина симметричного анизотропного взаимодействия вполне согласуется с традиционной оценкой $G/J \sim (\Delta g/g)^2$.

7.3.3 Зависимость параметров тонкой структуры спектра ЭПР в DIMPY от магнитного поля

В рамках модели эффективной анизотропии расщепление линий тонкой структуры спектра ЭПР триплетных возбуждений не зависит от магнитного поля в полях $g\mu_B H \gg D_{eff}$, где D_{eff} — эффективная константа анизотропии. Гидродинамическая модель [7] описывает возможную нелинейность частотно-полевых зависимостей триплетных подуровней в небольшой окрестности критического поля ширины $\Delta H \sim D_{eff}/(g\mu_B)$.

В то же время эксперимент показывает, что в DIMPY наблюдаемое расщепление линий тон-

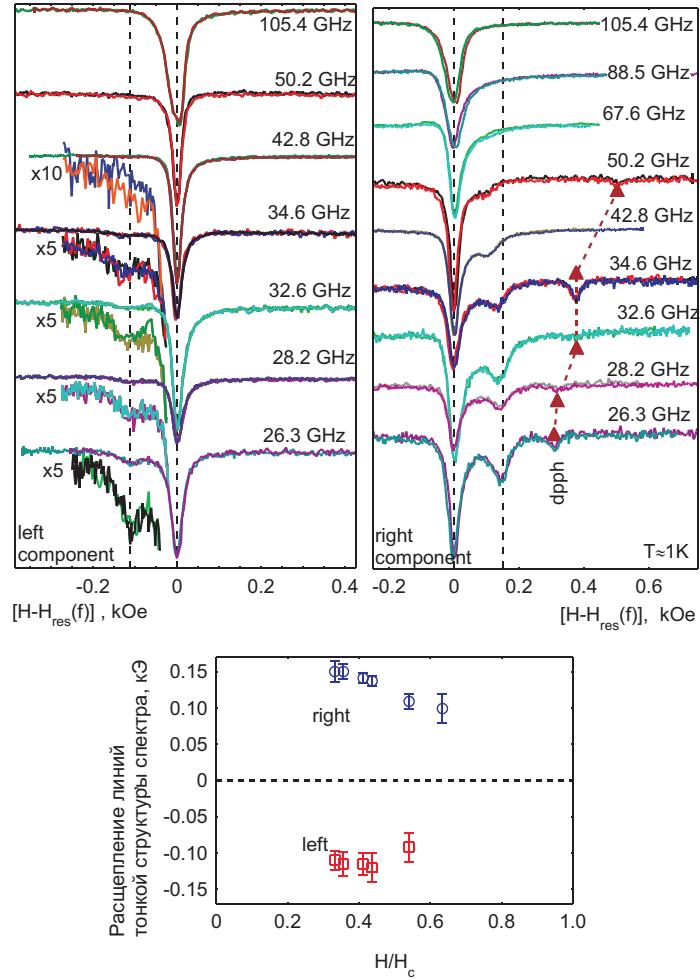


Рис. 7.9: Верхний ряд: Расщепление компонент ЭПР-поглощения в DIMPY на различных частотах, для удобства сравнения сдвигом по оси X совмещены интенсивные линии тонкой структуры. Внизу: зависимость расщепления компонент от нормированного магнитного поля, в котором наблюдается сигнал резонансного поглощения. $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$, $T \approx 1$ К.

кой структуры заметно уменьшается уже в поле $H \simeq H_{c1}/2$ (рисунок 7.9). Причины такой зависимости остаются непонятными. Похожий эффект наблюдался в соединениях с цепочками спинов $S = 1/2$ Cs_2CuCl_4 и $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$, в которых однородное вдоль спиновых цепочек взаимодействие Дзялошинского-Мории приводит к необычному расщеплению спектра ЭПР, связанному с эффективным сдвигом спектра спиновой цепочки в импульсном пространстве [256, 257]. В случае $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Br}_2$ зависимость параметров вызванного взаимодействием Дзялошинского-Мории расщепления спектра ЭПР от магнитного поля удалось объяснить учётом взаимодействия элементарных возбуждений [257].

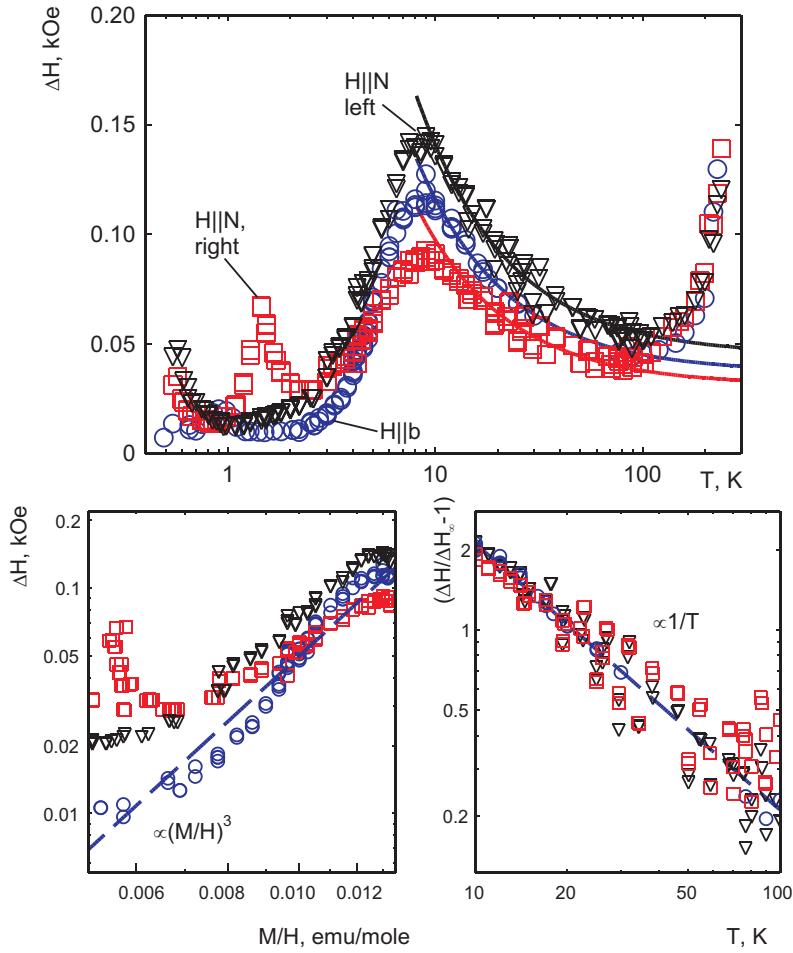


Рис. 7.10: Вверху: Зависимость полуширины линии ЭПР для различных ориентаций магнитного поля относительно “спиновой лестницы” в DIMPY. Символы — экспериментальные данные, кривые — эмпирические зависимости $\Delta H = \Delta H_\infty (1 + \Theta/T)$, как описано в тексте. Внизу слева: Зависимость ширины линии от интенсивности поглощения в логарифмических координатах. Символы обозначают те же ориентации, что и на верхней панели. Пунктирная прямая соответствует степенной зависимости $\Delta H \propto (M/H)^3$. Внизу справа: Зависимость нормированной ширины линии $\left[\frac{\Delta H(T)}{\Delta H_\infty} - 1 \right]$ от температуры в логарифмических координатах. Символы обозначают те же ориентации, что и на верхней панели. Пунктирная линия соответствует зависимости $\propto \frac{1}{T}$.

7.3.4 Режимы релаксации спиновой прецессии в DIMPY

Спектры резонансного поглощения для трёх выбранных ориентаций поля относительно лестничной структуры были измерены в интервале температур от 450 мК до 300 К. Заметной зависимости *g*-фактора от температуры не было замечено. По результатам этих измерений построены зависимости полуширины линии от температуры, представленные на рисунке 7.10. Измерения во всём диапазоне температур выполнялись с использованием нескольких спектроскопических вставок на частотах от 17 до 31 ГГц, при использовании разных вставок интервалы температур перекрывались и никакой зависимости полуширины линии от частоты в пределах погрешности эксперимента не было отмечено.

Видно, что во всех ориентациях есть общее поведение температурной зависимости полуширины линии, позволяющее выделить несколько режимов релаксации спиновой прецессии в DIMPY:

- (i) При температурах выше 100 К ширина линии быстро нарастает с ростом температуры, что вероятно связано с активацией механизмов спин-решёточной релаксации*.
- (ii) В интервале температур от 100 до 10 К при охлаждении наблюдается рост ширины линии, подчиняющийся эмпирическому закону $\Delta H(T) = \Delta H_\infty \left(1 + \frac{\Theta}{T}\right)$ с зависящим от ориентации высокотемпературным значением ΔH_∞ и одинаковой характерной температурой $\Theta = (21 \pm 3)$ К. Значения ΔH_∞ равны 0.045 кЭ для левой компоненты поглощения при $\mathbf{H}||\mathcal{N}$, 0.031 кЭ для правой компоненты поглощения при $\mathbf{H}||\mathcal{N}$ и 0.037 кЭ при $\mathbf{H}||b$.[†] Эта зависимость от температуры связана с формированием ближних корреляций.
- (iii) Ниже 10 К ширина линии ЭПР начинает уменьшаться при охлаждении. Это связано с тем что при температурах ниже величины щели в спектре начинает вымерзать магнитная восприимчивость (см. рис. 7.2, 7.7) и концентрация триплетных возбуждений уменьшается с охлаждением — происходит переход к режиму разреженного газа триплетных возбуждений. В режиме разреженного газа триплонов релаксация за счёт триплон-триплонных взаимодействий постепенно выключается. В этом интервале температур экспериментально определённая ширина линии оказывается пропорциональна кубу интенсивности сигнала ЭПР, что указывает на важность процессов с участием четырёх триплонов для спиновой релаксации в “спиновой лестнице” DIMPY при низких температурах.
- (iv) При температуре около 1 К в некоторых ориентациях поля наблюдается максимум ширины линии, связанный с разрешением тонкой структуры спектра ЭПР при переходе из режима “быстрого обмена” в режим “медленного обмена” при охлаждении. С учётом сильно раз-

* Феноменологическое описание этого режима релаксации есть в работе [152]

[†] В [152] в этом интервале температур данные для разных ориентаций подгонялись отдельно. Здесь удалось подобрать параметры с более реалистичной общей для всех ориентаций температурной зависимостью.

личающейся интенсивности линий тонкой структуры, в случае DIMPY количественный анализ этого режима затруднен и проводится не будет.

- (v) При $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$ для обеих компонент спектра наблюдается уширение интенсивной линии тонкой структуры при дальнейшем охлаждении ниже 1 К. Причина этого уширения не ясна.

Остановимся подробнее на режиме (ii). Зависимость вида

$$\Delta H(T) = \Delta H_\infty \left(1 + \frac{\Theta}{T} \right) \quad (7.2)$$

естественным образом возникает в результате высокотемпературного разложения для ширины линии [190, 246]. Близость параметра $\Theta = (21 \pm 3)$ К к величинам обменных интегралов в DIMPY согласуется с такой интерпретацией.

В известных теоретических работах Ошикавы и Аффлека [191] и Фуруя [193], посвящённых проблеме ширины линии ЭПР в квазидисперсионных спиновых системах, рассматривались различные виды анизотропных спин-спиновых взаимодействий, но при этом случай спиновой цепочки или спиновой лестницы с *однородным* взаимодействием Дзялошинского-Мории не рассматривался. В работе [193] показано, что для “спиновой лестницы” с доминирующим обменным взаимодействием на направляющих вклад в ширину линии $\propto (1/T)$ возникает при учёте анизотропного симметричного взаимодействия *на перекладине* лестничной структуры.* Предсказание этой работы для вклада в ширину линии, обратно пропорционального температуре:

$$g\mu_B \Delta H = \mathcal{A} \frac{\pi^2 C_s^4}{16} \frac{G^2}{T} \quad (7.3)$$

здесь G — характерный параметр взаимодействия, константа \mathcal{A} зависит от ориентации магнитного поля и равна 1 для поля параллельного главной оси анизотропии и $\frac{1}{2}$ для поля, перпендикулярного к главной оси, константа C_s — это безразмерный множитель, возникающий при процедуре бозонизации. Без учёта множителя $\mathcal{A} \frac{\pi^2 C_s^4}{16} \simeq 1$ наблюдаемая зависимость (7.2) соответствует параметру симметричного анизотропного взаимодействия $G \simeq 0.3$ К. Эта оценка на порядок превышает значения, оцениваемые из величины расщепления линий тонкой структуры и высокотемпературной ширины линии ЭПР, что поддерживает предположение об определяющей роли однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории для описания температурной зависимости ширины линии ЭПР в DIMPY.

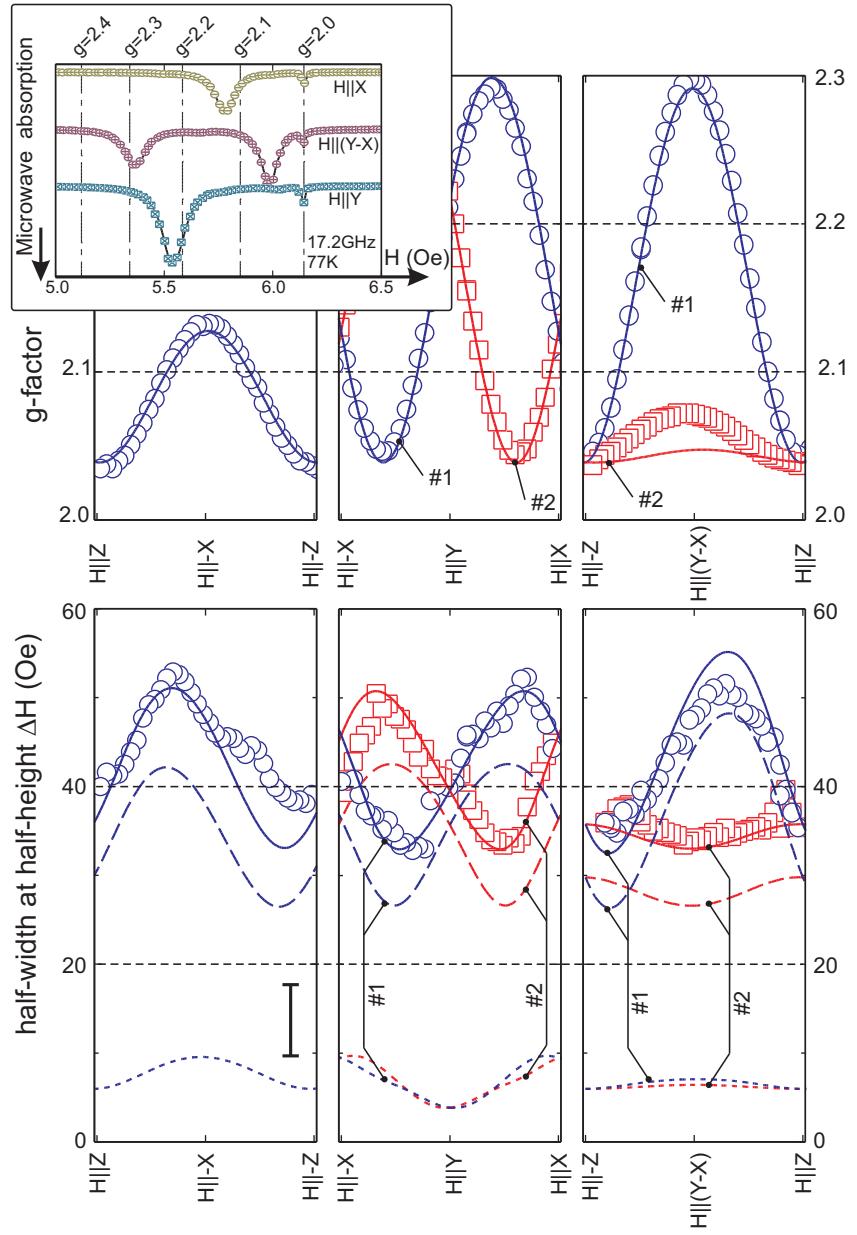


Рис. 7.11: Верхний ряд: угловые зависимости g -фактора в DIMPY. $T = 77$ К, $f = 17.2$ ГГц. Символы — экспериментальные данные, кривые — описание в модели одноосного g -тензора (параметры в тексте). Погрешность измерения около 0.1% и находится в пределах символа. Нижний ряд: угловые зависимости полуширины линии ЭПР в DIMPY. $T = 77$ К, $f = 17.2$ ГГц. Символы — экспериментальные данные, пунктирные кривые — вклад взаимодействия Дзялошинского-Мории, мелкий пунктир — вклад симметричного анизотропного взаимодействия, сплошные линии — сумма двух вкладов в ширину линии. На всех панелях символы разного вида отмечают данные для двух компонент спектра ЭПР, если они разрешимы, метки “1” и “2” отмечают лестничные структуры соответствующего класса. Вертикальный отрезок на левой нижней панели соответствует оценке погрешности ($\pm \varepsilon$) определения ширины линии. На вставке — пример спектров поглощения при разных ориентациях магнитного поля. $T = 77$ К, $f = 17.2$ ГГц.

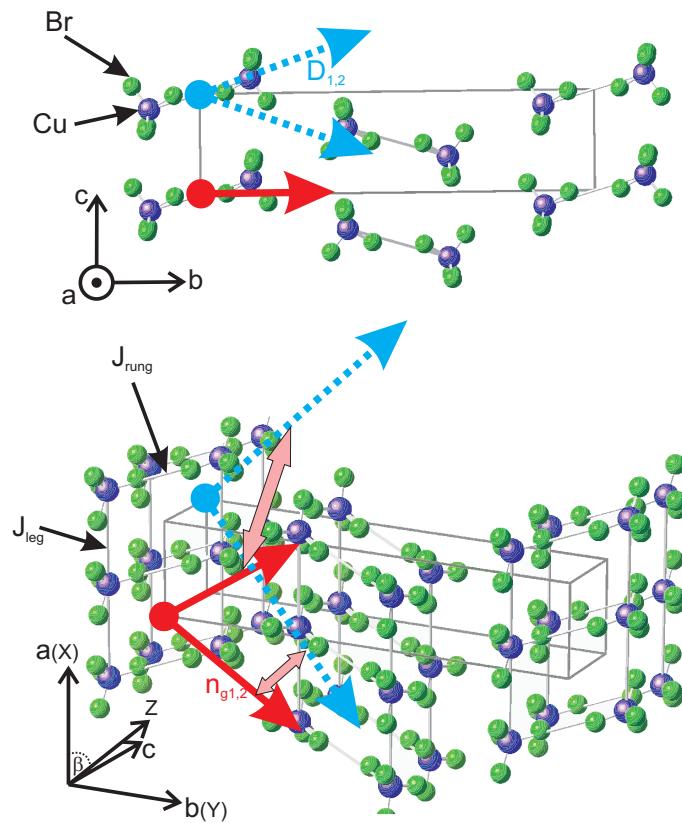


Рис. 7.12: Ориентация главных осей g -тензора и векторов Дзялошинского относительно кристаллической структуры DIMPY. Для удобства выбраны указывающие в близком направлении вектора. Широкие стрелки соединяют вектора, относящиеся к лестничным структурам одного класса, при этом невозможно установить, к какой из “спиновых лестниц” относится данная пара векторов \mathbf{n}_{g1} , \mathbf{D} .

7.3.5 Высокотемпературная ширина линии ЭПР и анизотропные спин-спиновые взаимодействия

При температуре 77 К ширина линии ЭПР близка к минимальной и её можно рассматривать как предельное высокотемпературное значение для спин-спиновых механизмов релаксации. При этой температуре были измерены серии угловых зависимостей спектров ЭПР-поглощения при вращении образца вокруг различных осей, результаты обработки этих данных представлены на рисунке 7.11. При моделировании данных учитывалось наличие двух классов “спиновых лестниц” в DIMPY, оси анизотропии и оси g -тензора в лестничных структурах двух классов связаны поворотом вокруг оси b .

Анизотропия g -фактора описывается в модели одноосного g -тензора. Для определения ориентации главной оси g -тензора используются полярные координаты с углом Θ , отсчитываемым от оси второго порядка b (оси Y в выбранной декартовой системе координат), на-

*Надо отметить, что модель работы [193] может оказаться неприменима к DIMPY, так как предполагает отношение $J_{||}/J_{\perp} \gg 1$, в то время как для DIMPY это отношение равно примерно 1.8.

Таблица 7.2: Параметры g -тензора и анизотропных спин-спиновых взаимодействий в DIMPY, определённые по анализу высокотемпературных (77 K) данных по анизотропии резонансного поля и ширины линии ЭПР.

Параметры g -тензора	
g_{\parallel}	(2.296 ± 0.010)
g_{\perp}	(2.040 ± 0.006)
Θ	$(34.8 \pm 1.5)^{\circ}$
ϕ	$(178 \pm 4)^{\circ}$
Взаимодействие Дзялошинского-Мории	
D_X , K	0.21
D_Y , K	-0.20
D_Z , K	0.11
$ \mathbf{D} $, K	0.31
Симметричное анизотропное взаимодействие	
$\{G^{\alpha\beta}\}$, K	$\begin{pmatrix} 0.11 & -0.021 & 0 \\ -0.021 & -0.04 & 0 \\ 0 & 0 & -0.07 \end{pmatrix}$

правления главной оси для “спиновых лестниц” двух классов определяются как $\mathbf{n}_{g1,g2} = (\pm \sin \Theta \cos \phi, \cos \Theta, \pm \sin \Theta \sin \phi)$. Полученные главные значения g -тензора и полярные углы приведены в таблице 7.2, модельные зависимости построены на рис. 7.11. Учёт анизотропии g -фактора в перпендикулярной к главной оси плоскости даёт вместо одного усреднённого значения (2.040 ± 0.006) два близких значения (2.038 ± 0.010) и (2.058 ± 0.010) и не приводит к существенному улучшению качества подгонки.

При изучении угловых зависимостей в ориентациях поля, когда сигналы поглощения от “спиновых лестниц” двух классов разрешаются, не обнаружено проявления обменного сужения двух компонент спектра, связанного с межлестничным взаимодействием. Это позволяет непосредственно оценить обменное взаимодействие между лестничными структурами разных классов вдоль оси b как $J_b < h\nu \frac{\delta H}{H} \simeq 5$ мК, где δH — минимальное наблюдаемое расщепление двух компонент спектра. Эта оценка согласуется со среднеполевой оценкой по температуре индуцированного полем фазового перехода $n \times J' \sim 6$ мкэВ ≈ 60 мК, где n — число связанных межлестничным взаимодействием “спиновых лестниц” [70].

Применение теории моментов к DIMPY с учётом анизотропного g -тензора, взаимодействия Дзялошинского-Мории и симметричного анизотропного взаимодействия было разработано М.А.Файзуллиным [152, 249]. Для описания ширины линии учитывалось однородное вдоль направляющих спиновой лестницы взаимодействие Дзялошинского-Мории, дающее основной вклад в ширину линии. Для лучшего описания ширины линии к вкладу от взаимодействия Дзялошинского-Мории необходимо добавить либо изотропную добавку (около 8 Э от $\simeq 45$ Э полной ширины линии), либо дополнительно учесть вклад от симметричного анизотропного взаимодействия. Измерения проводились в спектрометре проходного типа, для определения шири-

ны линии проводилась подгонка линии поглощения линией лоренцевой формы. Это приводит к погрешности $\simeq 10\%$ от ширины линии, в основном связанной с трудно контролируемыми искажениями формы линии из-за примешивания сигнала дисперсии к сигналу поглощения и искажениями формы линии поглощения при большой амплитуде поглощения. Эта погрешность носит систематический характер, воспроизводимость результатов подгонки в экспериментах оказывается в несколько раз лучше. Из-за этой погрешности основной вклад взаимодействия Дзялошинского-Мории определяется достаточно надёжно, так как направление вектора Дзялошинского связано с экстремумами ширины линии, а его абсолютная величина — с полной шириной линии и амплитудой её модуляции. Параметры же дополнительного симметричного анизотропного взаимодействия определяются только оценочно. Вектора Дзялошинского в лестницах двух классов определяются в выбранном декартовом базисе как $\mathbf{D}_{1,2} = (\pm D_X, D_Y, \pm D_Z)$, знаки \pm в определении оси g -тензора и вектора Дзялошинского совпадают (напомним, что на двух направляющих спиновой лестницы вектора Дзялошинского строго противоположны). Преобразование тензора анизотропного симметричного взаимодействия между двумя лестничными структурами более громоздко и приводится в [152], в таблице 7.2 приведены оценочные параметры тензора анизотропного симметричного взаимодействия для “спиновой лестницы” номер 1 (выбор знака “плюс” в определениях векторов выше). Все полученные в результате подгонки угловых зависимостей ширины линии параметры анизотропных взаимодействий приведены в таблице 7.2, модельные зависимости построены на рис. 7.11.

С точностью эксперимента главная ось g -тензора лежит в плоскости XY кристалла, это никак не связано с симметрией кристаллической структуры DIMPY, простого объяснения выбора такого направления из-за каких-то особенностей устройства локального окружения иона меди найти не удалось. Для “спиновых лестниц” одного класса угол между вектором Дзялошинского и главной осью g -тензора составляет около 25° . Простых микроскопических аргументов, объясняющих направление вектора Дзялошинского, также не удается найти: традиционная оценка для “двузвенной” суперобменной связи $A_1 - B - A_2$ между магнитными ионами A_1 и A_2 через промежуточный ион $\mathbf{D} \propto [n_{A_1B} \times n_{A_2B}]$ [258, 259] неприменима для “трёхзвенной” связи Cu-Br-Br-Cu в DIMPY (см. рис. 7.1). Более того, в случае DIMPY имеется ненулевая проекция вектора Дзялошинского на направление связи Cu-Cu вдоль направляющих лестничной структуры, что является редкостью. Ориентации найденных векторов относительно кристалла DIMPY показаны на рисунке 7.12. Величины найденного взаимодействия Дзялошинского-Мории и симметричного анизотропного взаимодействия находятся в качественном согласии с оценками, сделанными по тонкой структуре спектров ЭПР триплетных возбуждений.

7.4 Выводы

Соединение DIMPY является примером почти идеальной гейзенберговской спиновой системы типа “спиновая лестница” с доминирующим обменным взаимодействием вдоль направляющих лестничной структуры.

При помощи методики спектроскопии магнитного резонанса в этом соединении обнаружена тонкая структура спектра триплетных возбуждений. Возникновение расщепления триплетных подуровней и величина этого расщепления в основном оказываются связаны с разрешенным симметрией DIMPY взаимодействием Дзялошинского-Мории, однородным вдоль направляющих лестничной структуры. Обнаружена сильная зависимость расщепления тонкой структуры спектра ЭПР от магнитного поля, приводящая к уменьшению расщепления линий спектра на 20...30% в поле $\simeq H_{c1}/2$.

На температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса в DIMPY выделяются несколько режимов спиновой релаксации. При температуре 77 К (эта температура много больше щели в спектре $\Delta/k_B \simeq 10$ К) реализуется высокотемпературный предел спин-спиновых релаксационных процессов, в котором доминирует взаимодействие Дзялошинского-Мории. При $50\text{K} > T \gtrsim \Delta/k_B$ при охлаждении наблюдается связанный с формированием ближних спиновых корреляций рост ширины линии с температурно-зависящей частью $\propto 1/T$. При температурах $T < \Delta/k_B$ наблюдается сужение линии магнитного резонанса при охлаждении, связанное с переходом в режим разреженного газа квазичастиц. Наблюданная в режиме разреженного газа квазичастиц зависимость $\Delta H \propto (I_{ESR})^3$ указывает на важность процессов с участием четырёх триплонов для релаксации спиновой прецессии. Также наблюдаются более слабые особенности температурной зависимости ширины линии ЭПР, связанные с разрешением тонкой структуры при $T \simeq 1$ К и наблюдаются признаки критического уширения при $T < 1$ К.

Соединение DIMPY является потенциально интересным примером для возможного построения компактной теоретической модели, включающей две обменные константы $J_{||}$ и J_{\perp} и параметр однородного вдоль направляющих лестничной структуры взаимодействия Дзялошинского-Мории D (направление вектора \mathbf{D} в модели может быть зафиксировано удобным образом). Эта модель может быть использована для описания спиновой релаксации в DIMPY во всех температурных режимах от высокотемпературного парамагнитного до низкотемпературного предела разреженного газа триплетных возбуждений и, одновременно с этим, для описания тонкой структуры триплетных подуровней, а также угловых зависимостей этих величин. Эта теоретическая задача остаётся нерешённой. Также остаётся необъяснённой зависимость параметров расщепления тонкой структуры триплетных подуровней от магнитного поля.

Результаты представленных в этой главе исследований опубликованы в работах [152, 230] (соответственно, [C7] и [C5] из списка публикаций на стр. 11-12).

Глава 8

sul- Cu_2Cl_4 : квазиодномерная система типа “спиновая трубка”

Соединение $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ (сокращённо обозначаемое sul- Cu_2Cl_4) является уникальным примером одномерной структуры типа “спиновая трубка”: магнитную подсистему sul- Cu_2Cl_4 можно представить как четыре практически эквивалентных спиновых цепочки, связанных друг с другом межцепочечными обменными связями, получающаяся конфигурация обменных связей похожа на ферму башенного крана или трубку. Отличительной особенностью спектра элементарных возбуждений в этом соединении является то, что минимум спектра возбуждений в парамагнитной фазе оказывается расположен на несоизмеримом с периодом кристалла волновом векторе, а в индуцированной полем антиферромагнитно упорядоченной фазе возникает несоизмеримый с периодичностью кристалла спиральный (геликоидальный) антиферромагнитный порядок.

В этой главе приводятся полученные автором результаты экспериментального изучения спиновой динамики в sul- Cu_2Cl_4 при помощи метода магнитно-резонансной спектроскопии. Экспериментально обнаружен сигнал магнитного резонанса термоактивированных триплетных возбуждений, обнаружены синглет-триплетные переходы и сигнал магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе. Наблюдаемая низкочастотная мода антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе соответствует одной из мод магнитного резонанса в спиральном антиферромагнетике и качественно отличается от низкочастотной моды антиферромагнитного резонанса в коллинеарно упорядочивающихся при $H > H_{c1}$ спин-щелевых парамагнетиках TlCuCl_3 или РНСС.

8.1 Структура и свойства sul- Cu_2Cl_4

Соединение $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ (также обозначаемое в литературе sul- Cu_2Cl_4) является уникальным примером обменной структуры типа “спиновая трубка”. Кристаллическая структура этого соединения [260] показана на рисунке 8.1, параметры триклинной решётки и позиции атомов

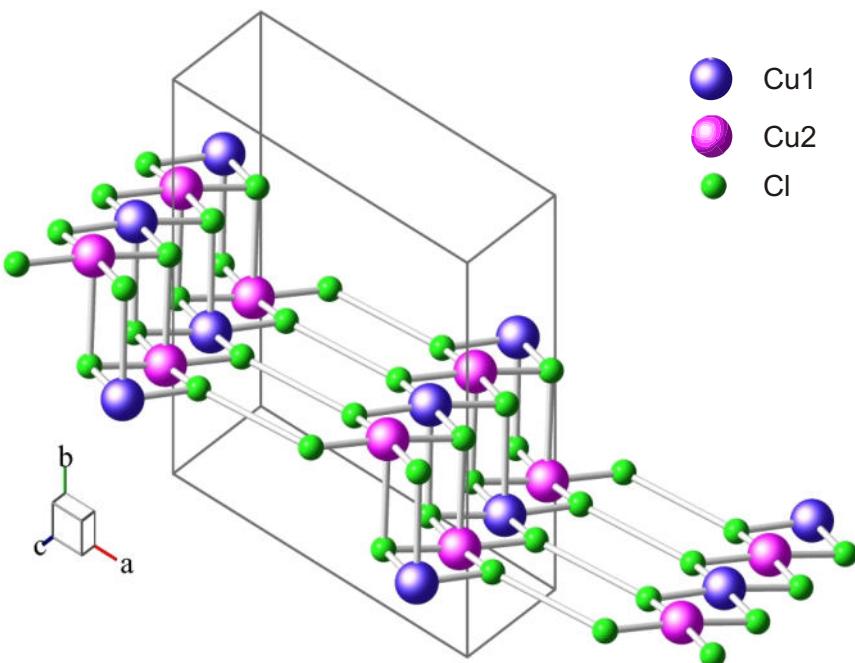


Рис. 8.1: Фрагмент кристаллической структуры соединения sul-Cu₂Cl₄ ($\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$). Показаны только положения ионов меди и хлора. Неэквивалентные позиции меди показаны разными цветами.

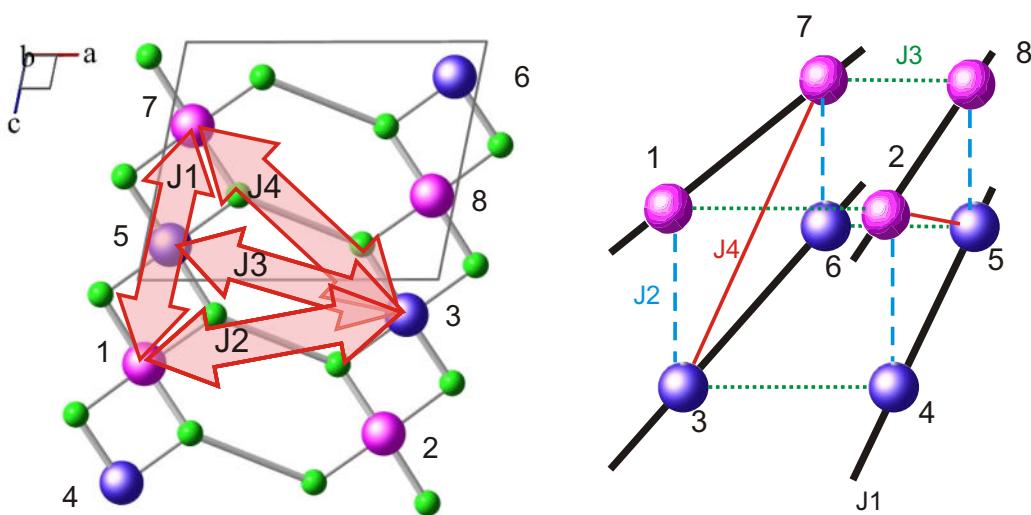


Рис. 8.2: Слева: Одномерный фрагмент структуры соединения sul-Cu₂Cl₄ с основными обменными путями $J_{1,2,3,4}$. Показаны только ионы меди и хлора. Неэквивалентные позиции меди показаны разными цветами. Справа: Эквивалентная схема “спиновой трубы”, обозначения и нумерация ионов меди и обозначения обменных путей такие же, как на левой панели

Таблица 8.1: Параметры кристаллической структуры sul-Cu₂Cl₄ (Cu₂Cl₄·H₈C₄SO₂), по данным работы [260]. Приведены только позиции меди и хлора.

Группа симметрии:	P $\bar{1}$ (C _i ¹ , No.2)		
<i>a</i>	9.425 Å		
<i>b</i>	10.793 Å		
<i>c</i>	6.620 Å		
α	98.87°		
β	95.25°		
γ	120.85°		
	x	y	z
Cu1	0.0824	0.3733	0.8518
Cu2	0.0780	0.3725	0.3523
Cl1	0.2772	0.4513	1.1483
Cl2	-0.1159	0.3163	0.5644
Cl3	0.2776	0.4555	0.6442
Cl4	-0.1148	0.3153	0.0597

меди их ближайшего окружения приведены в таблице 8.1.

В структуре кристалла присутствует две неэквивалентные позиции ионов меди, формирующие структурные элементы лестничного типа. В первых работах по результатам анализа статистических свойств к sul-Cu₂Cl₄ применялись модели цепочки с альтернированным взаимодействием или спиновой лестницы. Однако, при изучении элементарных возбуждений методом рассеяния нейтронов была установлена более интересная (и необычная) геометрия обменных связей: углы связей Cu-Cl-Cu между ближайшими ионами меди оказываются близки к 90°, что ослабляет обменное взаимодействие между ближайшими соседями. В результате основными оказываются обменные связи через два промежуточных галогена (рис. 8.2) и возникает геометрия “спиновой трубы”: четыре параллельных цепочки связаны межцепочечными взаимодействиями (рис. 8.2) [262, 263].

Низкая триклинная симметрия накладывает мало ограничений на возможные анизотропные взаимодействия. Отметим, что связь J_1 вдоль “спиновой трубы” совпадает с трансляцией, поэтому вдоль каждой из образующих трубы может присутствовать *однородное* взаимодействие Дзялошинского-Мории. На поперечной связи J_3 взаимодействие Дзялошинского-Мории запрещено инверсией. На остальных связях симметрийных ограничений нет. Из-за присутствия центра инверсии, направления векторов Дзялошинского-Мории строго противоположны в направляющих “спиновой трубы”, содержащих (по рис. 8.2) ионы (1; 7) и (2; 8) (аналогично для пары (3; 6) и (4; 5)). Ввиду малости различия в расположении неэквивалентных ионов меди и окружающих их четвёрок галогенов, можно полагать, что вектора Дзялошинского-Мории будут почти параллельны на направляющих, содержащих ионы (1; 7) и (4; 5) (аналогично для пары (2; 8) и (3; 6)). Взаимодействие Дзялошинского-Мории обсуждалось как причина разрешения синглет-триплетного ЭПР перехода в sul-Cu₂Cl₄ [266]. В то же время, в работе [193] обсуж-

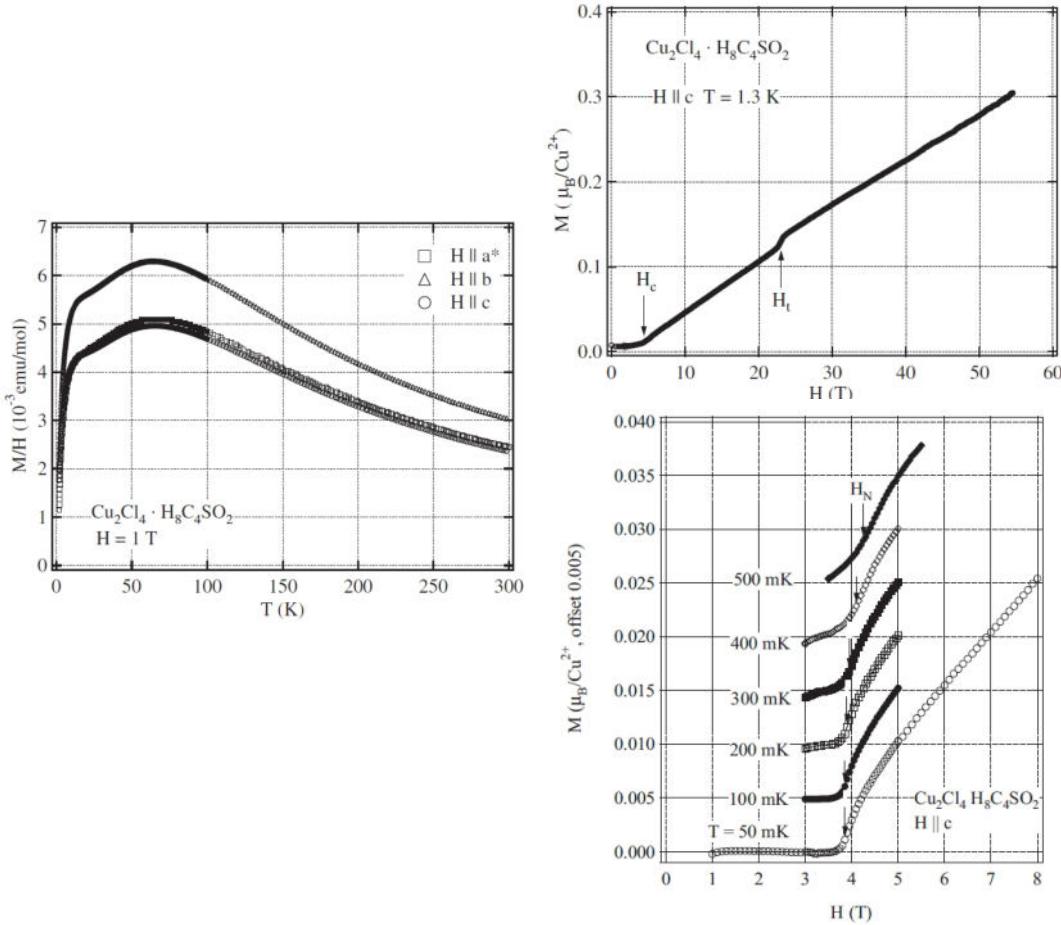


Рис. 8.3: Слева: температурная зависимость магнитной восприимчивости в sul- Cu_2Cl_4 . Справа вверху: кривая намагничивания при $T = 1.3$ К, измеренная вплоть до 50 Тл. Справа внизу: низкотемпературные кривые намагничивания, стрелки показывают определённые по этим кривым значения поля закрытия щели. Из работ [260, 261]

далось, что в спиновую релаксацию в этом соединении основной вклад вносят симметричные взаимодействия.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости sul- Cu_2Cl_4 (рис. 8.3) имеет характерный для низкоразмерных систем широкий максимум при температуре около 65 К, что говорит о присутствии обменного взаимодействия с обменным интегралом $J \simeq 100$ К [260]. При температуре около 10 К восприимчивость начинает резко уменьшаться, указывая на присутствие щели в спектре возбуждений. Спиновая щель подавляется полем ≈ 4 Тл, к полю 55 Тл намагниченность достигает примерно 30% от величины намагниченности насыщения (рис. 8.3) [260]. В поле 22.8 Тл при $\mathbf{H} \parallel c$ наблюдался скачок намагниченности $\Delta M = 0.011 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$, указывающий на какой-то фазовый переход в этом поле, природа этого перехода не ясна. Оценённая из измерений критического поля при низких температурах величина щели в спектре равна $\Delta = 5.32$ К [261], что более чем на порядок меньше величины главного обменного взаимодействия.

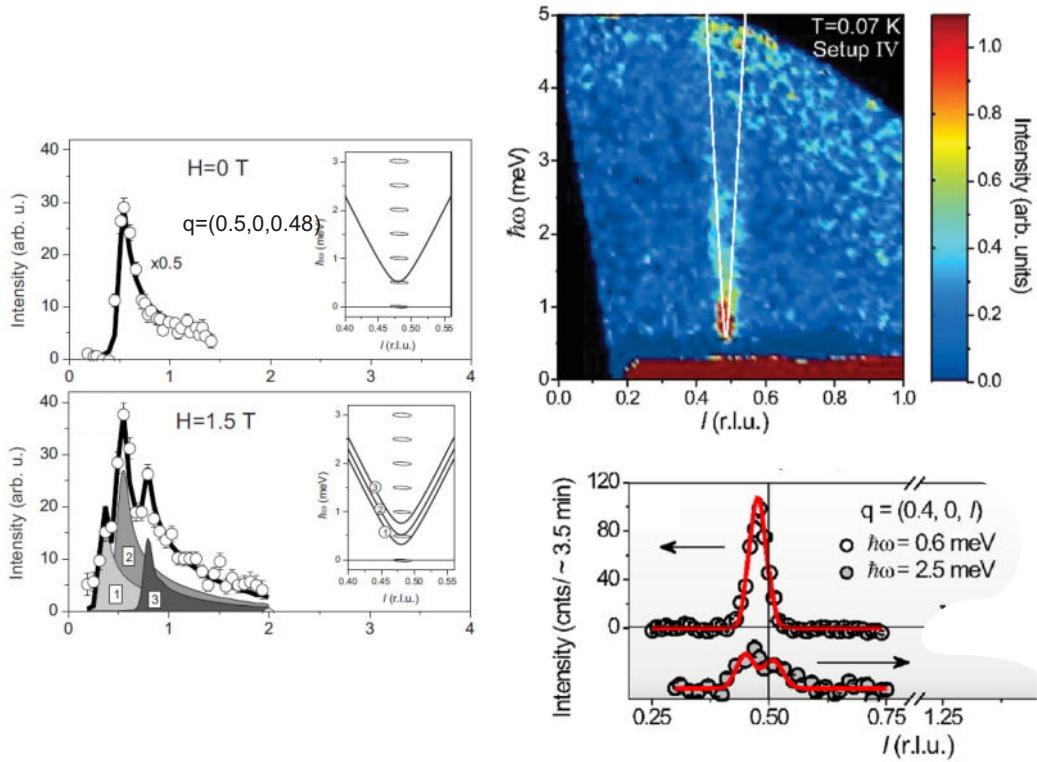


Рис. 8.4: Слева: спектры неупругого рассеяния нейтронов в sul-Cu₂Cl₄ в минимуме спектра $q = (0, 5; 0; 0.48)$ в полях $H < H_c$, из работы [262]. Справа: измеренный методом времязадержкой спектроскопии нейтронов спектр возбуждений и его срезы на малых передачах энергии, из работы [263].

ствия в sul-Cu₂Cl₄.

Щелевой спектр возбуждений в sul-Cu₂Cl₄ наблюдался непосредственно в опытах по неупругому рассеянию нейтронов (рис. 8.4) [262, 263]. Величина щели, согласно результатам опытов по неупругому рассеянию нейтронов [263], равна $\Delta = (0.52 \pm 0.01)$ мэВ, что близко согласуется с приведённой выше оценкой по величине критического поля. Точные измерения [263] показали, что минимум спектра несколько смещён от “антиферромагнитного” положения: $q_{min} \times c = \pi (1 - 0.044)$. Структура обменных взаимодействий в sul-Cu₂Cl₄ полностью не расшифрована, так как из-за достаточно большого основного обменного взаимодействия кривая дисперсии имеет большой размах, хотя формирующаяся выше критического поля геликоидальная упорядоченная структура (см. рис. 8.6) в модели среднего поля соответствует случаю $J_1 \gg J_3 \gg |J_2 - J_4|$ [262]. Низкоэнергетическая часть спектра в нулевом поле описывается уравнением

$$E(q) = \sqrt{\Delta^2 + v^2 ((q - q_{min}) c)^2} \quad (8.1)$$

с характерной “скоростью” $v = (4.36 \pm 0.25)$ мэВ [263]*. Асимптотический наклон, определяе-

*Приведённое здесь значение скорости отличается от указанного в оригинальной статье [263] значения $v =$

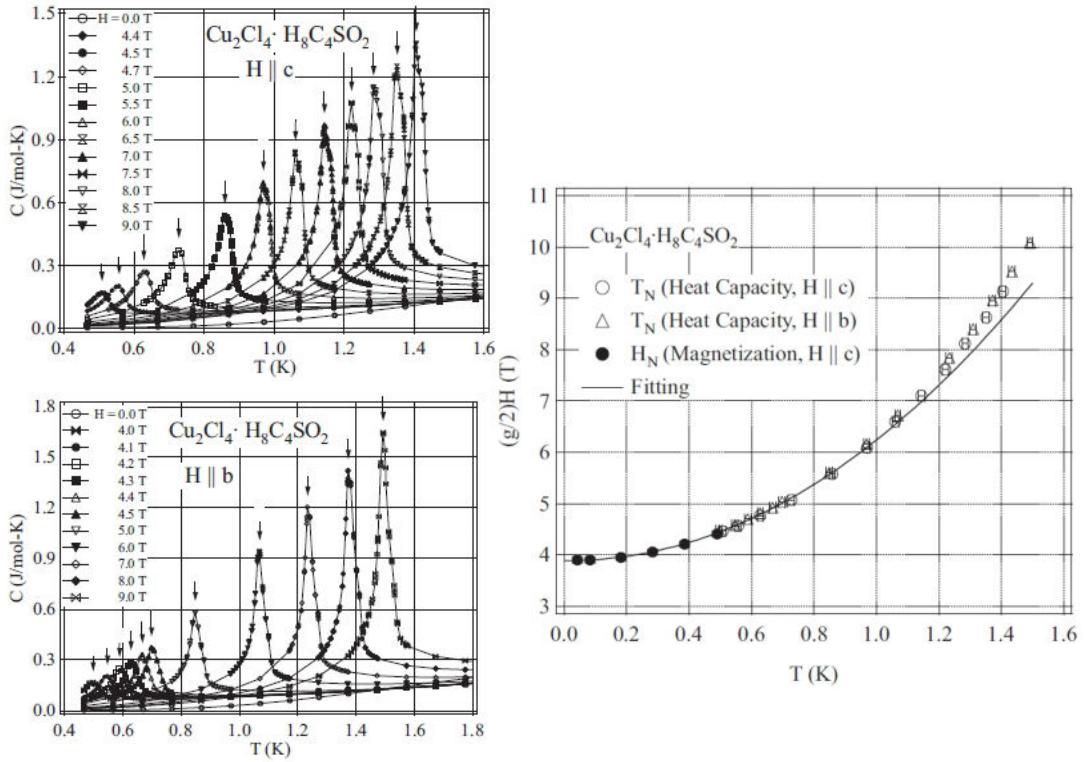


Рис. 8.5: Слева: Аномалии теплоёмкости при наступлении индуцированного полем антиферромагнитного порядка в sul- Cu_2Cl_4 . Справа: (HT) диаграмма состояний для sul- Cu_2Cl_4 , данные для разных ориентаций магнитного поля отмасштабированы с учётом g -фактора в этих ориентациях, кривая $(H_c - H_{c0}) \propto T^\varphi$ с $\varphi = (2.05 \pm 0.08)$. Из работ [261, 264].

мый этим уравнением, соответствует главному обменному интегралу ~ 100 К, как и следует из кривых восприимчивости.

Переход в индуцированное полем антиферромагнитное состояние наблюдался в sul- Cu_2Cl_4 и по лямбда-аномалии на кривых теплоёмкости в поле (рис. 8.5) [261, 264], и по возникновению брэгговских пиков (рис. 8.6) [265]. Температура упорядочения в поле 10 Тл равна примерно 1.5 К [264]. Оказалось, что магнитные брэгговские пики расположены на волновом векторе $\mathbf{k} = (-0.22, 0, 0.48)$, несоизмеримом с периодом кристалла sul- Cu_2Cl_4 [265]. Выше поля закрытия спиновой щели в sul- Cu_2Cl_4 было также обнаружено проявление свойств мультиферроика [268], как часто наблюдается в геликоидальных магнетиках [269].

Несоизмеримость с периодом решётки волнового вектора в минимуме спектра в парамагнитной фазе и положения магнитных брэгговских пиков в упорядоченной фазе делает случай

(13.7 ± 0.8) мэВ. В [262, 263] при представлении формулы для спектра триплетных возбуждений при переходе от обезразмеренного (в единицах $2\pi/c$) волнового вектора, используемого на графиках, к “физическому” волновому вектору (например, формула (1) в [262]) пропал множитель $1/\pi$. Непосредственная подгонка кривых для спектра триплетных возбуждений, представленных на вставках к рис. 2 в [262] даёт зависимость энергии от волнового числа $l \hbar\omega = \sqrt{0.52^2 + 28^2(l - 0.48)^2}$ с щелью 0.52 мэВ и “скоростью” 28 мэВ. Поэтому при использовании физического (размерного) волнового вектора скорость необходимо поделить на π , что даёт используемое в тексте значение $v = (4.36 \pm 0.25)$ мэВ.

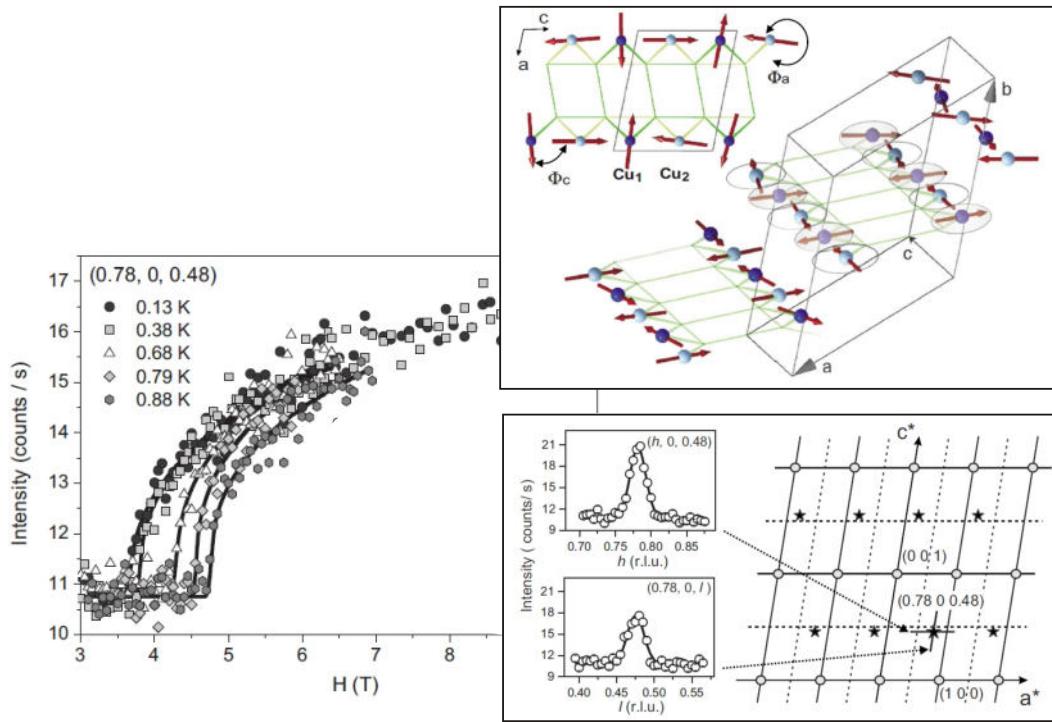


Рис. 8.6: Слева: зависимость интенсивности магнитных брэгговских пиков в sul-Cu₂Cl₄ при $q = (0.78, 0, 0.48)$ от магнитного поля при разных температурах. Справа внизу: положение брэгговских пиков в обратной решётке sul-Cu₂Cl₄. Справа вверху: схема ориентации упорядоченных локальных магнитных моментов в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе sul-Cu₂Cl₄, значения углов поворота спиральной структуры: $\phi_a = (273 \pm 3)^\circ$, $\phi_c = (83 \pm 9)^\circ$. Из работы [265].

sul-Cu₂Cl₄ отличным от других спин-щелевых парамагнетиков. В упорядоченной фазе геликоидального магнетика с необходимостью (даже в присутствие анизотропии в кристалле) существует голдстоуновская мода, связанная с произвольной трансляцией вдоль направляющего вектора геликоида. В опытах по неупругому рассеянию нейтронов [262] наблюдалось расщепление нижней ветви возбуждений на две: бесщелевую голдстоуновскую (в силу экспериментальных ограничений наблюдается только крыло от этой ветви) и низкочастотную щелевую ветвь (см. рис. 8.7).

Магнитный резонанс в sul-Cu₂Cl₄ был впервые исследован в работах М. Фуджисавы [193, 261, 266]. Были обнаружены синглет-триплетные переходы, измерена ширина линии высокочастотного ЭПР (на частотах 100 ГГц и выше) в интервале температур от 2 до 300 К (см. рис. 8.8). Температурная зависимость ширины линии анализировалась в работе [193] в модели, разработанной для спиновой цепочки. Отметим здесь заметное отличие частоты ЭПР для синглет-триплетных переходов в нулевом поле $f_0 = (164 \pm 8)$ ГГц = (7.9 ± 0.4) К [266] от величины щели $\Delta \simeq 0.5$ мэВ = 120 ГГц, измеренной в статических опытах и в экспериментах по нейтронному рассеянию, а также имеющееся противоречие в интерпретации данных между работами [266] и [193]: в [266] обсуждается важность взаимодействия Дзялошинского-Мории, в то время как

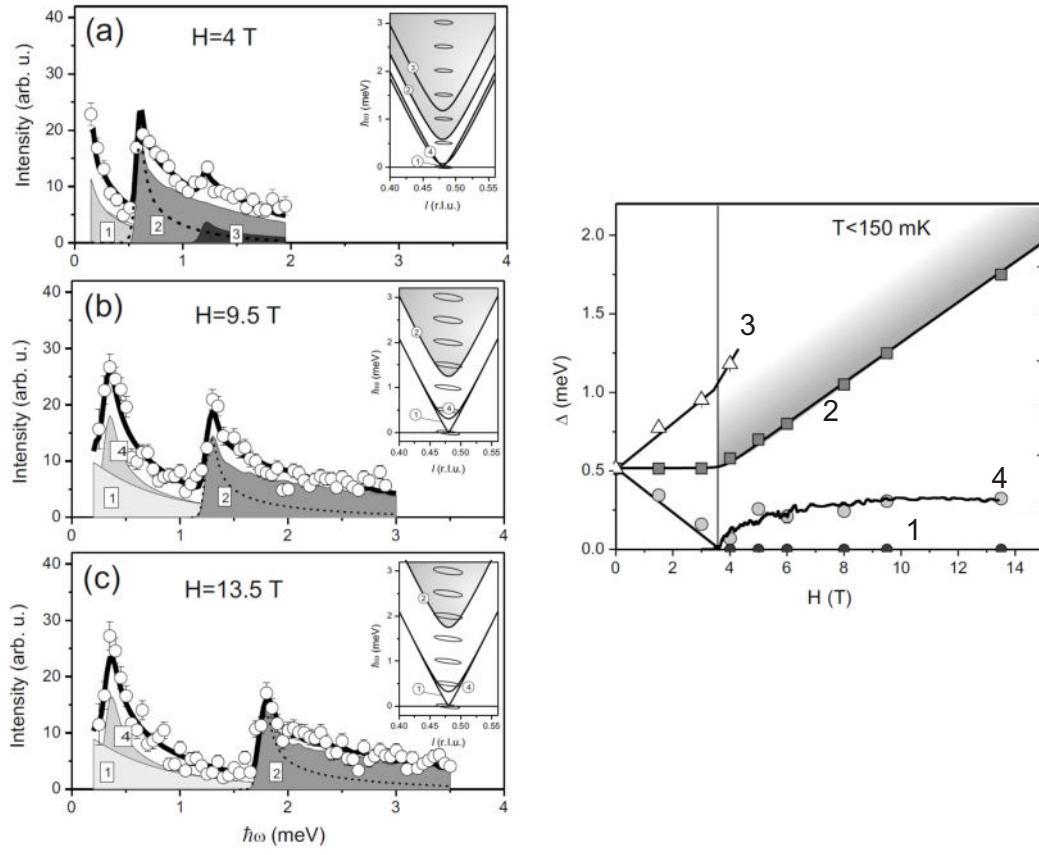


Рис. 8.7: Слева: Сечения спектров неупругого рассеяния нейтронов в sul-Cu₂Cl₄ при $q = (0.5, 0, 0.48)$ в различных полях $B > B_c \approx 3.8$ Тл. Справа: зависимости энергии элементарных возбуждений при $q = (0.78, 0, 0.48)$ от магнитного поля. Из работы [262]

анализ данных в [193] показывает на незначительность взаимодействия Дзялошинского-Мории. Более подробно это будет обсуждаться ниже при обсуждении новых данных, в том числе и по магнитному резонансу в упорядоченной фазе.

8.2 Особенности подготовки образцов и проведения эксперимента

Образцы Cu₂Cl₄·H₈C₄SO₂ были выращены в Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной технической высшей школы Цюриха (ETH-Zürich) как описано в [235], в экспериментах использовались образцы с массой до 100 мг. Пример образца, который может быть выращен таким образом показан на рис. 8.9. Образцы были нестабильны при атмосферных условиях, поэтому при измерениях образцы заливались парафином*, но их поверхность всегда

* Использовалось два варианта монтажа: (i) в спектрометрах с теплообменным газом образец мог помещаться в трубку из кварцевого стекла, которая отдельно контролировалась на предмет отсутствия заметного паразитного сигнала поглощения, и затем заливаться парафином; (ii) в спектрометрах без теплообменного газа и в

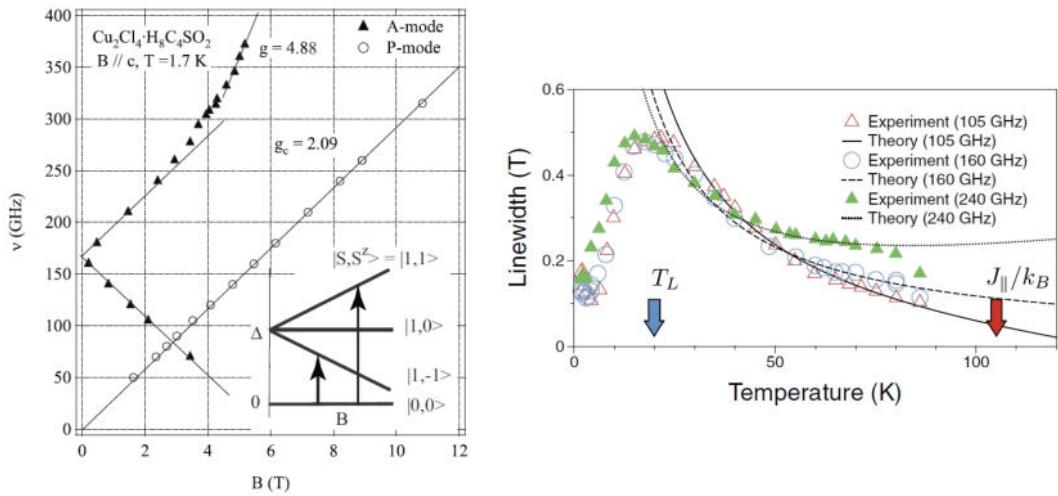


Рис. 8.8: Слева: Частотно-полевая диаграмма для высокочастотного ЭПР в sul- Cu_2Cl_4 для $\mathbf{H} \parallel c$, $T = 1.7$ К. Из работы [266]. Справа: температурная зависимость ширины высокочастотной линии ЭПР; символы — экспериментальные данные, кривые — теоретический расчёт $\Delta H = A/T + BT$ при учёте симметричных анизотропных взаимодействий в модели альтернированной цепочки. Из работы [193].

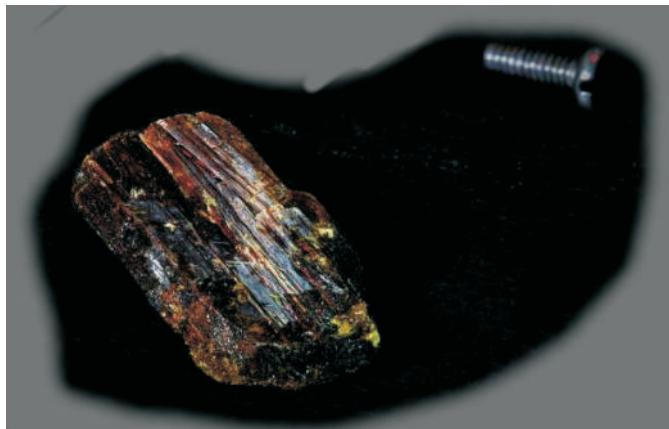


Рис. 8.9: Вид образца sul- Cu_2Cl_4 , для масштаба рядом изображён винт M1.6 длиной 5 мм. Изображение с сайта Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной технической школы Цюриха [267].

оказывалась загрязнена парамагнитной фазой.

Образцы имели развитую грань и вытянутую вдоль направления “спиновых трубок” (ось c) сторону. Измерения проводились в двух удобных для монтажа ориентациях образца: при поле приложенном вдоль “спиновых трубок” (вдоль оси c) и перпендикулярно к развитой плоскости образца, содержащей в себе “спиновые трубки”, эти направления для краткости будут обозначены $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ на рисунках.

8.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

8.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в sul-Cu₂Cl₄

Пример спектров ЭПР-поглощения в sul-Cu₂Cl₄ в области низких полей при различных температурах и температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов sul-Cu₂Cl₄ из той же серии, что и использованные в опытах по магнитному резонансу, показаны на рисунке 8.10. Видно, что при охлаждении сигнал магнитного резонанса теряет интенсивность, что наглядно видно при сравнении данных при $T = 8$ К с данными при $T = 1.3$ К, отмасштабированными в соответствии с парамагнитным законом Кюри. Имеется заметный парамагнитный сигнал, доминирующий при низких температурах, его интенсивность при 8 К составляет примерно 0.18 от основного сигнала, что соответствует содержанию парамагнитных дефектов с $g = 2.0$ и $S = 1/2$ около 0.2% на ион меди.* Полуширина линии магнитного резонанса при $T = 8$ К равна 1.2 кЭ, что согласуется с данными высокочастотного ЭПР-исследования (рис. 8.8) [193, 266].

Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости в исследованных образцах согласуются с литературными данными (рис. 8.3) [260]. Интервал температур для сравнения температурной зависимости намагниченности с активационным законом оказывается очень узким так как присутствует заметный вклад от парамагнитных дефектов, однако в интервале температур $T < 5$ К температурная зависимость намагниченности описывается суммой закона Кюри и активационного вклада для одномерного спин-щелевого парамагнетика $M/H = c \times \mu_B^2 N_A / (k_B T) + (a/\sqrt{T}) e^{-\Delta/T}$ с энергией активации $\Delta = (5.1 \pm 0.2)$ К и концентрацией парамагнитных дефектов с $g = 2.0$ и $S = 1/2$ с = 0.5% на ион меди. Найденная таким образом энергия активации хорошо согласуется с измеренным в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [263] значением $\Delta = (0.52 \pm 0.01)$ мэВ[†], а полученное значение концентрации

*Заметный вклад от такого небольшого количества дефектов связан с тем, что из-за большой величины главного обменного интеграла $J \sim 100$ К восприимчивость одномерной спиновой системы при температурах $T < 10$ К оказывается существенно меньше восприимчивости парамагнетика с тем же количеством невзаимодействующих спинов даже до проявления щелевого характера спектра магнитных возбуждений.

[†]Это согласие следует считать случайным совпадением между точным измерением методом неупругого рассеяния нейтронов и феноменологического описания данных по намагниченности, так как используемый для подгонки интервал температур не отвечает условию $T \ll \Delta$. Например, при подгонке тех же данных только ще-

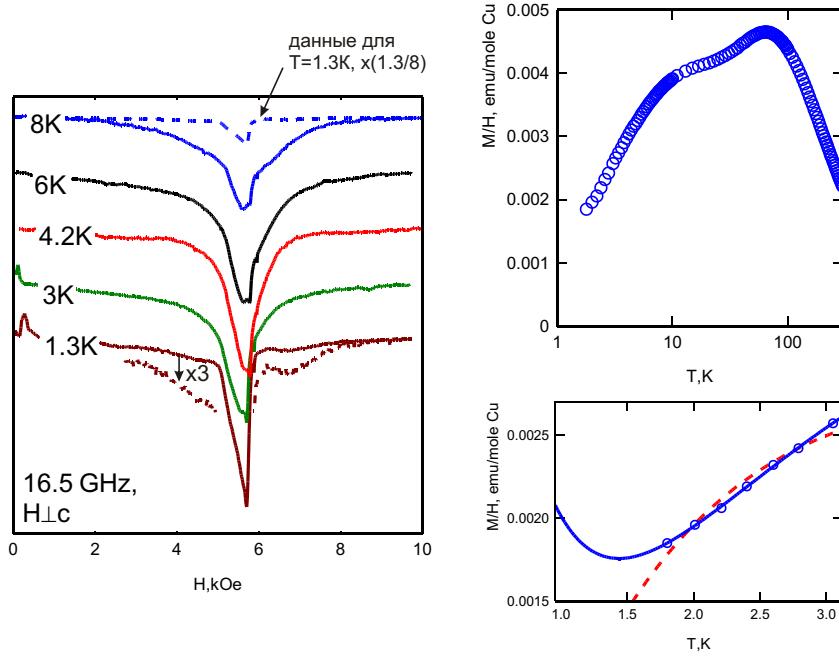


Рис. 8.10: Слева: Пример спектров ЭПР поглощения в sul-Cu₂Cl₄ в малых полях, $\mathbf{H} \perp c$, $f = 16.5$ ГГц. Пунктиром показаны данные при 1.3 К увеличенные в 3 раза (нижний пунктир) и уменьшенные в соответствии с законом Кюри в (1.3/8) раз (верхний пунктир). Справа вверху: температурная зависимость магнитной восприимчивости образца sul-Cu₂Cl₄, выращенного аналогично используемым в работе образцам. Справа внизу: низкотемпературная часть магнитной восприимчивости для sul-Cu₂Cl₄. Символы: экспериментальные данные, сплошная кривая — подгонка щелевой зависимостью с учётом примесей $M/H = (a/\sqrt{T}) \times \exp -\Delta/T + c\mu_B^2 N_A/(k_B T)$ с $a = 0.018$ ед.СГС·К^{1/2}/(моль Cu), $\Delta = 5.1$ К и $c = 0.005$, пунктирная кривая — подгонка только щелевой зависимостью $M/H = (a/\sqrt{T}) \times \exp(-\tilde{\Delta}/T)$ с $\tilde{\Delta} = 2.7$ К.

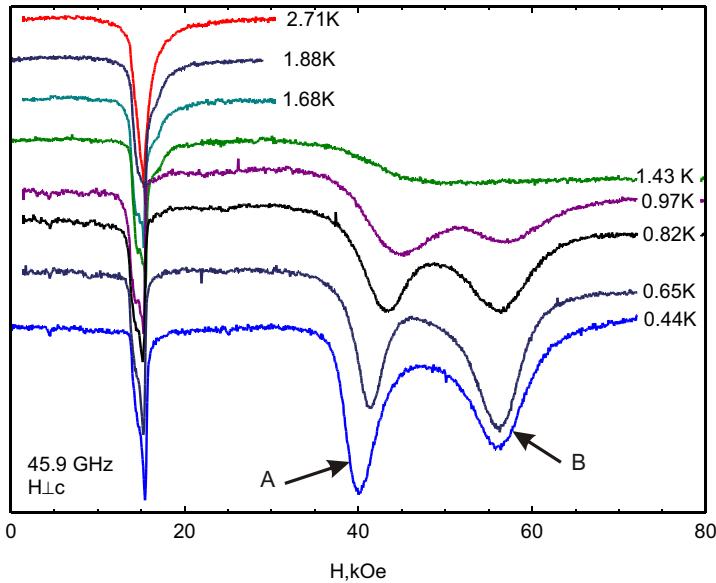


Рис. 8.11: Температурная зависимость спектров резонансного поглощения в sul-Cu₂Cl₄ в высоких полях и при низких температурах. $\mathbf{H} \perp c$, $f = 45.9$ ГГц.

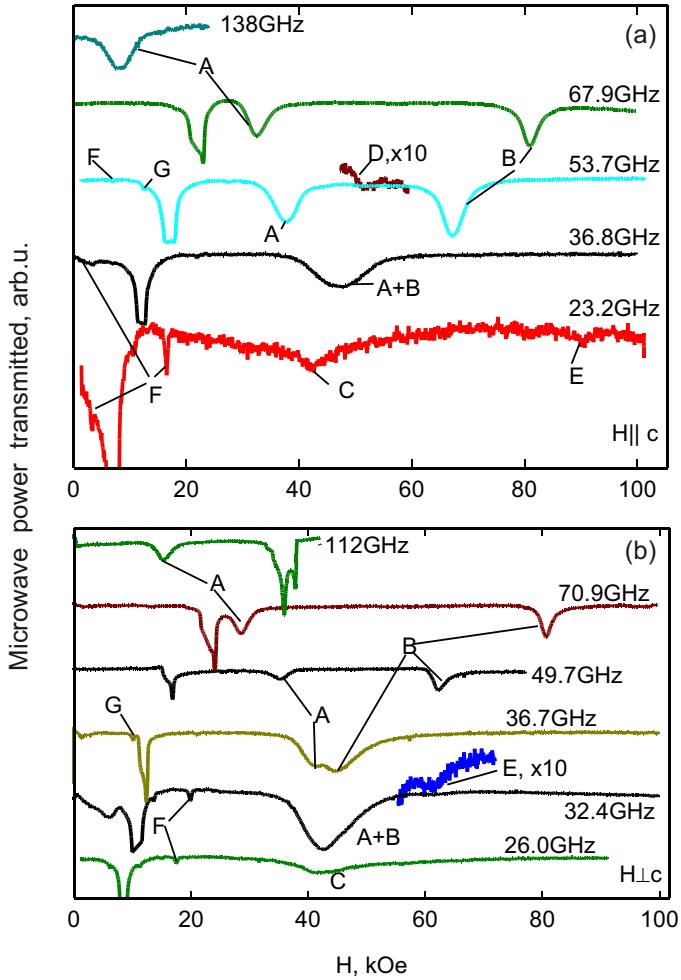


Рис. 8.12: Пример спектров ЭПР в sul- Cu_2Cl_4 при температуре 0.45 К на разных частотах. (а) $\mathbf{H} \parallel c$ (вдоль цепочек), (б) $\mathbf{H} \perp c$ (перпендикулярно к плоскости образца).

дефектов близко к оценке, сделанной выше по интенсивности компонент спектра ЭПР.

Интенсивный парамагнитный сигнал делает затрудненным анализ интенсивности линии магнитного резонанса триплетных возбуждений в sul- Cu_2Cl_4 при низких температурах, препятствует определению ширины линии ЭПР и анализу низкотемпературных режимов спиновой релаксации, а также затрудняет систематический поиск тонкой структуры спектра возбуждений. Однако на низкотемпературных данных при $\mathbf{H} \perp c$ (см. рис. 8.10, 8.11) видно появление смещённой вправо от парамагнитного сигнала компоненты спектра поглощения при температуре ниже 1.5 К, которая исчезает при дальнейшем охлаждении. Эта компонента естественным образом может быть интерпретирована как одна из компонент тонкой структуры в эффективном кристаллическом поле. Смещение этой компоненты относительно резонансного поля при температуре 8 К составляет (1.3 ± 0.3) кЭ, что соответствует возможному расщеплению триплетных подуровней в нулевом поле на $\simeq 4$ ГГц. Для второй изученной ориентации образца

левым одномерным законом $M/H = (a/\sqrt{T}) \times \exp -\tilde{\Delta}/T$ получается значение “щели” $\tilde{\Delta}$ примерно вдвое меньше, см. рис. 8.10.

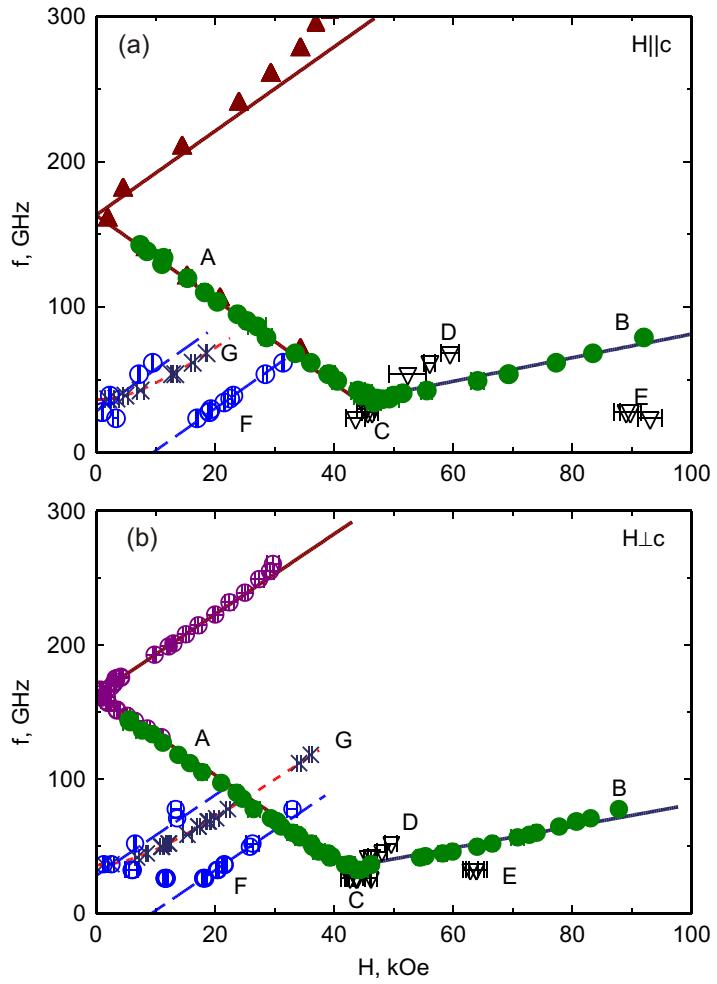


Рис. 8.13: Частотно-полевые зависимости магнитного резонанса для sul- Cu_2Cl_4 ((a) $\mathbf{H} \parallel c$ (вдоль цепочек), (b) \mathbf{H} перпендикулярно к плоскости образца). Обозначение мод магнитного резонанса соответствует Рис. 8.12. Данные при $f < 140$ ГГц получены при $T = 0.45$ К, данные при $f > 140$ ГГц на панели (б) получены при $T = 1.3$ К, высокочастотные данные на панели (а) взяты из работы М.Фуджисавы [266]. Сплошные прямые — описанные в тексте модельные зависимости $f(H)$ для основных мод магнитного резонанса, пунктирные кривые — описанные в тексте модельные зависимости для слабых резонансных мод 'F' и 'G'.

$\mathbf{H} \parallel c$ следов тонкой структуры спектра ЭПР не было обнаружено, что может объясняться (см. (2.5)) либо уменьшением величины эффективной константы анизотропии в этой ориентации, либо даже сменой знака эффективной константы анизотропии, приводящей к смещению интенсивной компоненты тонкой структуры в сторону линии поглощения парамагнитных дефектов. По этой причине подробно тонкая структура триплетных подуровней в sul-Cu₂Cl₄ не изучалась. Отметим, что полученная оценка расщепления триплетных подуровней относится к минимуму спектра возбуждений, находящемуся на несоизмеримом с периодом кристалла волновом векторе, так как для внутритриплетных переходов правила отбора по волновому вектору разрешают переходы по всему спектру.

Помимо ЭПР триплетных возбуждений в sul-Cu₂Cl₄ наблюдаются и другие моды магнитного резонанса, хорошо отстоящие от паразитного сигнала. Эти моды становятся хорошо видимыми при охлаждении образца ниже 1.5 К (рис. 8.11) и при самой низкой температуре 0.45 К можно выделить несколько различных мод (рис. 8.12), отличающихся интенсивностью и поведением при изменении частоты высокочастотного излучения. Во-первых, это интенсивная мода, обозначенная 'A', частота которой в нулевом поле составляет около 150 ГГц, на более низких частотах резонансное поле этой моды растёт с понижением частоты, на более высоких частотах резонансное поле этой моды растёт с повышением частоты. Мода 'A' наблюдается в полях $H < H_{c1}$ и может быть связана с синглет-триплетными переходами в sul-Cu₂Cl₄. При понижении температуры в поле $H > H_{c1}$ возникает мода 'B', являющаяся примером моды антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе. Температура возникновения этой моды согласуется с известной фазовой диаграммой sul-Cu₂Cl₄ (рис. 8.5). Критическое поле H_{c1} соответствует резкому изменению наклона низкочастотной моды магнитного резонанса при переходе от моды 'A' к моде 'B', определённое таким образом значение поля закрытия спиновой щели согласуется с литературными данными.

Моды 'A' и 'B' сливаются на частоте около 30 ГГц, на более низких частотах наблюдается один сигнал поглощения. Мы обозначили его 'C', его интенсивность кажется относительно слабой, по сравнению с интенсивностью сигналов мод 'A' и 'B' на чуть более высоких частотах, но это различие трудно измерить количественно, так как чувствительности многомодового ЭПР-спектрометра на разных частотах трудно сопоставить, особенно для не парамагнитных мод резонанса с возможно необычными условиями возбуждения. Кроме этого наблюдалось несколько слабых мод как выше поля закрытия щели (моды 'D' и 'E'), так и вблизи парамагнитного сигнала ('F' и 'G').

Частотно-полевые диаграммы для всех мод для двух ориентаций поля показаны на рис. 8.13. Вид этих зависимостей подтверждает идентификацию моды 'A' как моды синглет-триплетных переходов и моды 'B' как моды антиферромагнитного резонанса. Анализ этих мод приводится далее. Происхождение высокополевых мод с низкой интенсивностью 'C', 'D', 'E' остаётся непонятным. Наблюдаемая в низких полях мода 'F' имеет очень узкий сигнал резонансного поглоще-

ния, не похожий на сигнал дефектов поверхности, обычно демонстрирующий характерное для случайно ориентированного порошка уширение спектра. Частотно-полевая зависимость моды 'F' похожа на частотно-полевую зависимость для спина $S = 1$ в кристаллическом поле [132]. Положение этих резонансов на большей части измеренной частотно-полевой зависимости (Рис.8.13) описывается линейным законом $f = g\mu_B H/(2\pi\hbar) \pm \Delta_F$ с $\Delta_F = (28 \pm 2)$ ГГц. Интересным совпадением, возможно указывающим на связь этой моды с каким-то типом собственных колебаний в sul- Cu_2Cl_4 , является близкое совпадение частоты этой моды в нулевом поле с минимальной частотой мод 'A' и 'B'. Мода 'G', демонстрирующая нелинейную частотно-полевую зависимость с щелью около 36 ГГц при минимальной температуре была идентифицирована как мода антиферромагнитного резонанса в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вероятно образующимся на поверхности образца при его деградации в атмосферных условиях.

8.3.2 Синглет-триплетные переходы в sul- Cu_2Cl_4

Поведение наблюдаемой при $H < H_{c1}$ моды 'A' (рис. 8.13) соответствует синглет-триплетному переходу. Удаётся наблюдать переходы и на падающей, и на растущей с полем триплетный подуровень. Наблюдаемые частотно-полевые зависимости при $T = 0.45 \dots 0.5$ К с точностью эксперимента описываются линейным законом $f = f_0 \pm (g_{eff}\mu_B/h) H$ со значениями эффективного g -фактора (2.07 ± 0.05) для $H \parallel c$ и (2.18 ± 0.03) для $H \perp c$. Частота резонанса в нулевом поле $f_0 = (163 \pm 3)$ ГГц от ориентации поля с точностью эксперимента не зависит, значимого различия частоты резонанса в нулевом поле при независимой подгонке падающей и растущей ветви синглет-триплетного перехода не наблюдается. Значения частоты резонанса в нулевом поле и g -фактора согласуются с известными [266], отсутствие наблюдаемого различия частот f_0 в разных ориентациях поля и для разных ветвей синглет-триплетного перехода согласуется с малостью оценённого выше возможного расщепления триплетных подуровней.

На рисунке 8.11 видно, что с понижением температуры поле резонансного поглощения для синглет-триплетного перехода при $f < f_0$ уменьшается. Это поведение согласуется с уменьшением критического поля закрытия щели H_{c1} при охлаждении (рис. 8.5). Детальное сравнение частотно-полевых зависимостей при $T = 1.4 \dots 1.7$ К и $T = 0.45 \dots 0.5$ К (рис. 8.14) демонстрирует поведение, похожее на наблюдавшееся в TlCuCl_3 (см. 5.3.3): при увеличении температуры с 0.5 К до 1.5 К частота резонанса в нулевом поле не изменяется заметным образом, но наклон частотно-полевой зависимости для синглет-триплетного перехода, оставаясь линейным, уменьшается. При этом высокочастотная ветвь (соответствующая переходу на триплетный подуровень с растущей в поле энергией) синглет-триплетного перехода при 1.5 К не демонстрирует такого изменения наклона. Такое различие вероятно связано с тем, что большее количество возбуждений на нижнем триплетном подуровне сильнее перенормирует его энергию в поле, однако систематического теоретического описания зависимости энергии триплетных подуровней с учётом их заселённости нет.

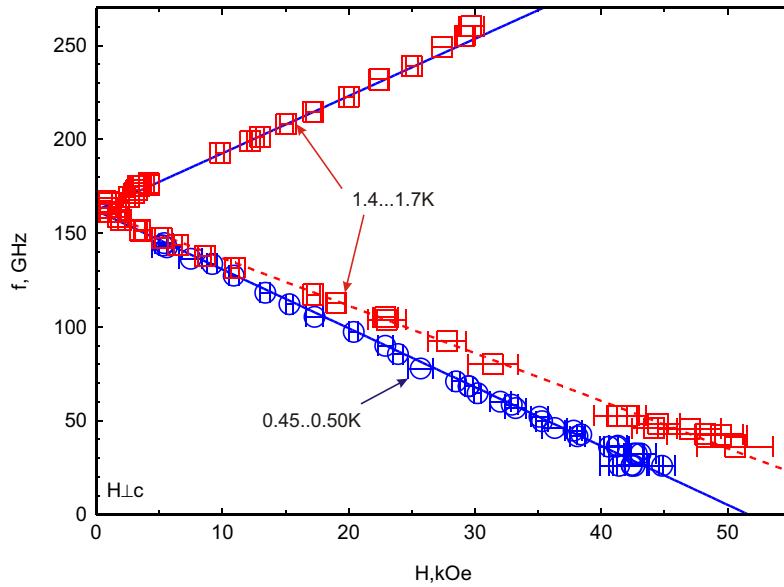


Рис. 8.14: Сравнение частотно-полевых зависимостей при различных температурах для синглет-триплетного перехода в sul-Cu₂Cl₄ при $\mathbf{H} \perp c$. Символы — экспериментальные данные для $T = 1.4\ldots1.7$ К (квадраты) и $T = 0.45\ldots0.5$ К (кружки). Сплошные прямые $f = f_0 \pm (g\mu_B/h)H$ с $g = 2.18$ и $f_0 = 162$ ГГц, пунктирная прямая $f = f_0 - \alpha(g\mu_B/h)H$ с теми же f_0 и g и масштабным множителем $\alpha = 0.81$.

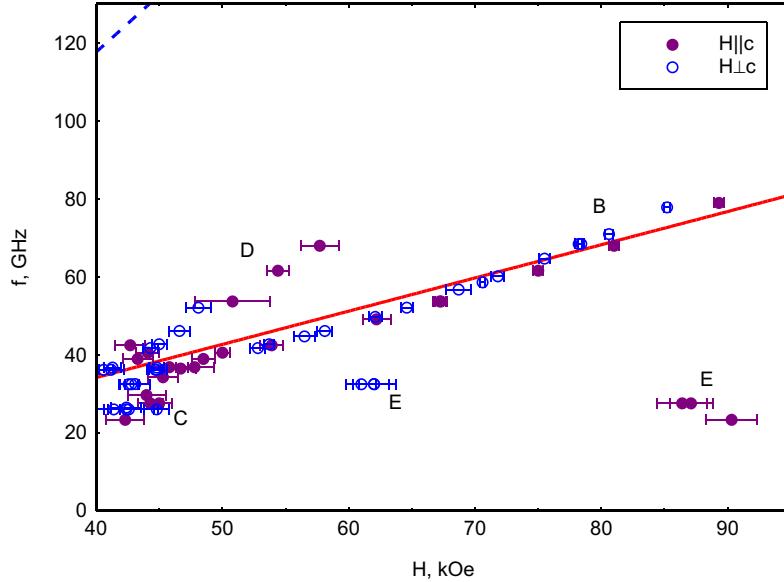


Рис. 8.15: Частотно-полевые диаграммы для sul-Cu₂Cl₄ в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе. Открытые символы — $\mathbf{H} \perp c$, закрашенные символы — $\mathbf{H} \parallel c$, буквенное обозначение мод магнитного резонанса как на рис. 8.12, 8.13. Сплошная прямая — асимптотическое поведение для геликоидального антиферромагнетика $\omega = \gamma H \sqrt{\frac{\chi_{\perp}}{\chi_{\parallel}} - 1}$ с $\sqrt{\frac{\chi_{\perp}}{\chi_{\parallel}} - 1} = 0.29$, пунктирная прямая в левом верхнем углу — лармировская частота $\omega = \gamma H$. $T = 0.45\ldots0.5$ К.

Также можно отметить заметно нелинейное поведение верхней ветви синглет-триплетного перехода в полях $H \gtrsim H_{c1}/2$. Это проявляется в отклонении последних точек верхней ветви от линейной зависимости на рис. 8.14 при $\mathbf{H} \perp c$ и чётко видно на данных высокочастотного ЭПР из работы [266], приведённых на рис. 8.8, 8.13. Согласно гидродинамической модели [7] нелинейное поведение частотно-полевых зависимостей триплетных подуровней в присутствие анизотропии ожидается в узкой окрестности критического поля. Вероятно, наблюдаемое нелинейное поведение связано с эффектами взаимодействия триплетных возбуждений с разных триплетных подуровней. Систематического теоретического описания этого явления нет.

Известное из опытов по рассеянию нейтронов [263] значение щели в спектре возбуждений $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4 \Delta = (0.52 \pm 0.01)$ мэВ соответствует частоте 125 ГГц, что заметно меньше найденного значения f_0 . При этом наблюдаемая мода синглет-триплетных переходов не зануляет свою частоту в H_{c1} (рис. 8.13). Качественно такое поведение согласуется с несоизмеримым положением минимума спектра триплетных возбуждений в $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ [263] и правилами отбора по волновому вектору: разрешающее синглет-триплетные переходы анизотропное спин-спиновое взаимодействие в силу трансляционной симметрии кристалла обязано иметь соизмеримую с периодом кристалла периодичность, поэтому смешивание волновых функций синглетного и триплетного состояний происходит на волновом векторе $q = 0$ для однородных взаимодействий (как это имеет место в TlCuCl_3) или на антиферромагнитном волновом векторе для знакопеременного (staggered) взаимодействия. В результате ЭПР-активным оказывается синглет-триплетный переход не в минимум спектра возбуждений. Это приводит и к увеличению частоты ЭПР в нулевом поле, и к сохранению ненулевой частоты наблюдаемого ЭПР-активного перехода вплоть до поля закрытия спиновой щели.

Согласно [263] в нулевом поле спектр возбуждений в $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ вблизи минимума описывается уравнением $\hbar\omega = \sqrt{\Delta^2 + v^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - \pi + 0.044\pi)^2}$, где $\Delta = 0.52$ мэВ, а $v = 4.36$ мэВ (см. сноску на стр. 167). Для $\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = \pi$ (соизмеримый антиферромагнитный волновой вектор) это даёт для энергии возбуждения $\hbar\omega = 0.80$ мэВ или 190 ГГц в единицах частоты. Это значение несколько выше измеренного значения $f_0 = (163 \pm 3)$ ГГц (0.67 мэВ), высокое энергетическое разрешение ЭПР-спектроскопии позволяет считать определённое в ЭПР-эксперименте значение энергии возбуждения на антиферромагнитном волновом векторе более точным, однако по единственному значению частоты f_0 невозможно одновременно уточнить и величину щели, и положение минимума спектра (значение скорости v определяется при больших энергиях возбуждения и поэтому является более надёжно определённым). Для сравнения, можно найти какому значению щели Δ или смещению минимума спектра q_{min} соответствовало бы наблюдаемое в ЭПР эксперименте значение энергии возбуждения с $\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = \pi$, оставляя второй параметр равным известному из [262, 263] значению: если зафиксировать положение минимума спектра $q_{min}c = \pi(1 - 0.044)$, то величина щели составит $\tilde{\Delta} = 0.27$ мэВ; а если зафиксировать значение щели $\Delta = 0.52$ мэВ, то положение минимума спектра будет $\tilde{q}_{min}c = \pi(1 - 0.030)$. Так как величина щели опреде-

ляется и из значений критического поля H_{c1} , более вероятным представляется второй вариант, уточняющий положение минимума в спектре.

В поле закрытия спиновой щели наблюдаемая частота низкочастотной ветви моды синглет-триплетных переходов 'A' равна (31 ± 2) ГГц для обеих изученных ориентаций приложенного поля. Эта частота с точностью эксперимента совпадает с расщеплением наблюданной на низких частотах моды 'F' (см. 8.3.1). Возможной гипотезой, объясняющей такое совпадение, была бы возможность резонансных переходов между триплетными подуровнями с изменением волнового вектора из минимума спектра в несоизмеримой позиции $q_{min} \times c = \pi(1 - 0.044)$ в состояние на антиферромагнитном волновом векторе $q_{AFM} \times c = \pi$. Требования к микроскопическому гамильтониану, разрешающие такой переход не ясны. Однако можно заметить, что структура обменных взаимодействий в sul-Cu₂Cl₄ соответствует несоизмеримому с периодом кристалла спиральному упорядочению в поле, то есть смешивает однородно намагниченное состояние с состоянием с несоизмеримым волновым вектором q_{min} , а наблюдение синглет-триплетных переходов показывает наличие смешивания между однородным синглетным состоянием и возбуждениями на антиферромагнитном волновом векторе q_{AFM} . Поэтому, если говорить только про отбор по волновому вектору, то во втором порядке возникает смешивание между состояниями с волновыми векторами q_{min} и q_{AFM} , разрешающее такие переходы.

8.3.3 Магнитный резонанс в индуцированной полем неколлинеарной антиферромагнитно-упорядоченной фазе в sul-Cu₂Cl₄

Критическое поле H_{c1} , равное (47 ± 2) кЭ для поля, приложенного вдоль цепочек, и (44 ± 2) кЭ для поля, приложенного перпендикулярно к цепочкам хорошо различимо на частотно-полевых диаграммах (рис. 8.13) по смене наклона низкочастотной моды магнитного резонанса. Наблюдаемая выше критического поля закрытия спиновой щели мода 'B' соответствует одной из мод антиферромагнитного резонанса в упорядоченной фазе. Согласно данным нейтронной дифракции [265] упорядочение при $H > H_{c1}$ оказывается неколлинеарным геликоидальным антиферромагнитным порядком.

Спектр антиферромагнитного резонанса для геликоидального антиферромагнетика имеет характерные отличия от спектра антиферромагнитного резонанса в "обычном" коллинеарном антиферромагнетике (см. 2.4): для геликоидального антиферромагнетика имеется три моды антиферромагнитного резонанса. Одна из этих мод имеет строго нулевую частоту, а две другие имеют асимптотическое поведение *не зависящее от величины параметра порядка*: ларморовскую асимптотику $\omega = \gamma H$ и, при условии $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ (здесь χ_{\parallel} и χ_{\perp} — магнитные восприимчивости спиральной структуры в поле параллельном и перпендикулярном вектору нормали к плоскости спирали, соответственно), линейную асимптотику $\omega = \gamma H \sqrt{\frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} - 1}$ [207].

Гидродинамическая модель [7] не содержит готового к применению результата для частот магнитного резонанса в случае геликоидального упорядочения при $H > H_{c1}$, поэтому последо-

вательно описать возникновение моды антиферромагнитного резонанса в поле закрытия щели невозможно. Однако, при удалении от H_{c1} по мере развития параметра порядка частоты антиферромагнитного резонанса должны стремиться к значениям, характерным для геликоидального антиферромагнетика. Такое поведение действительно наблюдается (рис.8.13, 8.15): при $H > H_{c1}$ наклон моды антиферромагнитного резонанса 'В' практически одинаков для двух изученных ориентаций поля и соответствует параметру $\sqrt{\frac{\chi_{||}}{\chi_{\perp}} - 1} = (0.29 \pm 0.02)$, что соответствует отношению восприимчивостей $\frac{\chi_{||}}{\chi_{\perp}} \approx 1.08$.

Вторая мода антиферромагнитного резонанса ($\omega = \gamma H$) оказывается расположенной близко к парамагнитному сигналу от паразитных дефектов на поверхности, а также при $H > H_{c1}$ находится в уже практически недоступной в низкотемпературном эксперименте области частот (см. пунктирную прямую на рис. 8.15). Поэтому эта мода не наблюдалась. Наблюдающиеся выше критического поля закрытия спиновой щели более слабые (см. рис. 8.12) моды 'D' и 'E' объяснения не имеют.

8.4 Выводы

Соединение sul-Cu₂Cl₄ является примером квазиодномерного спин-щелевого парамагнетика с необычной структурой обменных связей типа "спиновая трубка", приводящей к смещению минимума в спектре триплетных возбуждений при $H < H_{c1}$ на несоизмеримое с периодом кристалла положение, а также к формированию неколлинеарного геликоидального порядка в поле $H > H_{c1}$.

При помощи методики электронного спинового резонанса обнаружен сигнал резонансного поглощения, связанный с внутритриплетными переходами, обнаружены следы разрешения тонкой структуры триплетных уровней и оценена величина расщепления триплетных подуровней.

Обнаружен сигнал резонансного поглощения, связанный с синглет-триплетным переходом. В поле закрытия спиновой щели частота ЭПР-активного синглет-триплетного перехода остаётся ненулевой, так как в однородном высокочастотном поле синглет-триплетный переход происходит не в минимум спектра возбуждений, находящийся на несоизмеримом волновом векторе. При повышении температуры наблюдается уменьшение наклона частотно-полевой зависимости для низкочастотной ветви синглет-триплетных переходов, аналогичное наблюдавшемуся в TlCuCl₃.

В поле $H > H_{c1}$ наблюдался сигнал антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем геликоидально-упорядоченной антиферромагнитной фазе. Частотно-полевая зависимость для наблюдавшегося сигнала антиферромагнитного резонанса соответствует известным асимптотикам для геликоидальных антиферромагнетиков.

Остаётся необъяснённым происхождение наблюдавшихся как выше так и ниже поля закрытия спиновой щели мод магнитного резонанса слабой интенсивности. Одна из этих мод может быть связана со слабо разрешенными переходами между триплетными подуровнями с изменени-

ем волнового вектора. Остаётся не развитым применение гидродинамической модели описания магнитного резонанса в спин-щелевых парамагнетиках к случаю несоизмеримого с периодом кристалла расположения минимума спектра возбуждений.

Основные результаты опубликованы в [230] ([C2] из списка публикаций на стр. 11-12).

Часть IV

**Низкотемпературные парамагнетики на
основе цепочек спинов $S = 1$**

Глава 9

PbNi₂V₂O₈: цепочка спинов $S = 1$ халдейновского типа

Соединение PbNi₂V₂O₈ является примером неорганического спин-щелевого парамагнетика со спином $S = 1$ на узлах слабо связанных спиновых цепочек.

В этой главе обсуждаются результаты анализа результатов экспериментов по магнитному резонансу и измерений намагниченности в образцах ориентированного порошка PbNi₂V₂O₈. Измерения выполнены А.И. Смирновым (ИФП РАН). Вкладом автора является модельный расчёт частотно-полевых зависимостей, определение параметров эффективной анизотропии и анализ их температурной зависимости. Обнаруженная методом магнитно-резонансной спектроскопии тонкая структура триплетных уровней и известная из измерений намагниченности анизотропия критического поля закрытия спиновой щели согласованно описываются в гидродинамической модели, демонстрирующей в этом случае явное преимущество над моделью эффективной анизотропии.

9.1 Структура и свойства PbNi₂V₂O₈

Соединение PbNi₂V₂O₈ было синтезировано в конце 70-х годов XX века [272], интерес к этому соединению, как к одной из реализаций модели халдейновской спиновой цепочки, появился в 1999 [172]. Кристаллическая структура окончательно определена и описана в [270][†], параметры кристалла приведены в Таблице 9.1, а кристаллическая структура показана на рисунке 9.1.

Соединение PbNi₂V₂O₈ кристаллизуется в кристалл с тетрагональной симметрией. Ионы Ni²⁺ формируют закрученные в спираль цепочки вдоль винтовой оси четвёртого порядка с

[†] В работе [270] описаны положения атома в кристалле PbNi₂V₂O₈ диамагнитно разбавленного магнием с относительным содержанием магния 12%. Однако в последующих работах [104] говорится, что для образцов PbNi₂V₂O₈ без диамагнитного разбавления наблюдаемая картина дифракции соответствует точно такому же расположению атомов кристаллической структуры за исключением явно ошибочного указания фактора заполнения $\frac{1}{2}$ для позиций свинца в работе [270].

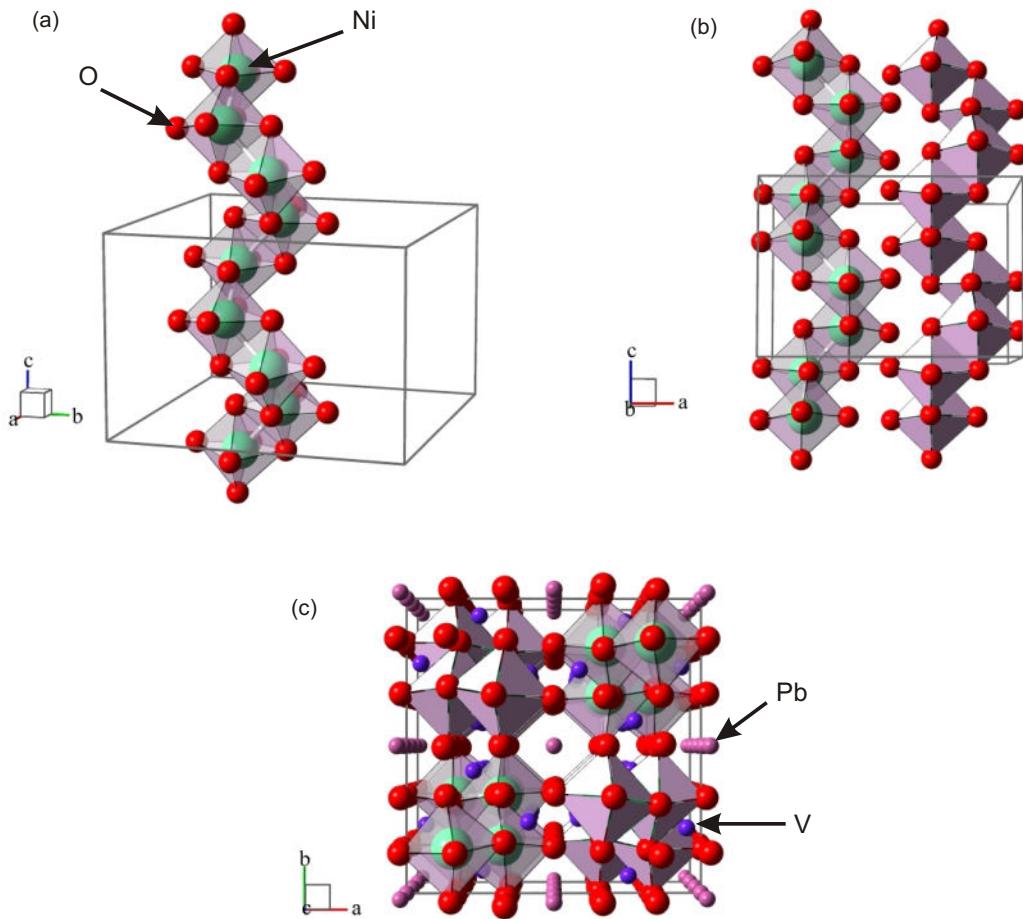


Рис. 9.1: Кристаллическая структура $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ по результатам работы [270] (а) Структура одной спиновой цепочки, показано только ближайшее кислородное окружение ионов никеля (б) Взаимное расположение двух цепочек в плоскости (ac), ионы свинца и ванадия не показаны. (с) Вид на элементарную ячейку вдоль тетрагональной оси c , показаны позиции всех ионов.

(см. рис. 9.1). Локальное окружение иона никеля имеет вид слегка искаженного октаэдра, при этом искажения имеются и в апикальном направлении, и в экваториальной плоскости октаэдра, главные оси октаэдров (проведённые от одного апикального иона кислорода к другому) наклонены под углом примерно 5° к оси c кристалла. Соседние октаэдры имеют общие рёбра и совмещаются винтовой осью четвёртого порядка. Обменная связь между ближайшими соседями формируется по двум путям косвенного обмена $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$, углы обменной связи составляют 88° и 86° , центр инверсии на обменной связи отсутствует. В элементарной ячейке присутствует четыре эквивалентные цепочки.

Для $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ оказалось невозможno вырастить монокристаллические образцы и все данные получены для порошковых образцов. Анизотропия g -фактора (главная ось эффективного g -фактора должна быть направлена вдоль винтовой оси четвёртого порядка c) позволяет по-

Таблица 9.1: Параметры кристаллической структуры $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, по данным работы [270].

Группа симметрии:	I4 ₁ cd (C_{4v}^{12} , No.110)		
a	12.2448 Å		
c	8.3592 Å		
	x	y	z
Ni	0.3262	0.3303	0.1714
Pb	0	0	0
V	0.2596	0.0802	0.1015
O1	0.155	0.495	-0.097
O2	0.338	0.655	0.434
O3	0.161	0.689	0.671
O4	0.330	0.499	0.199

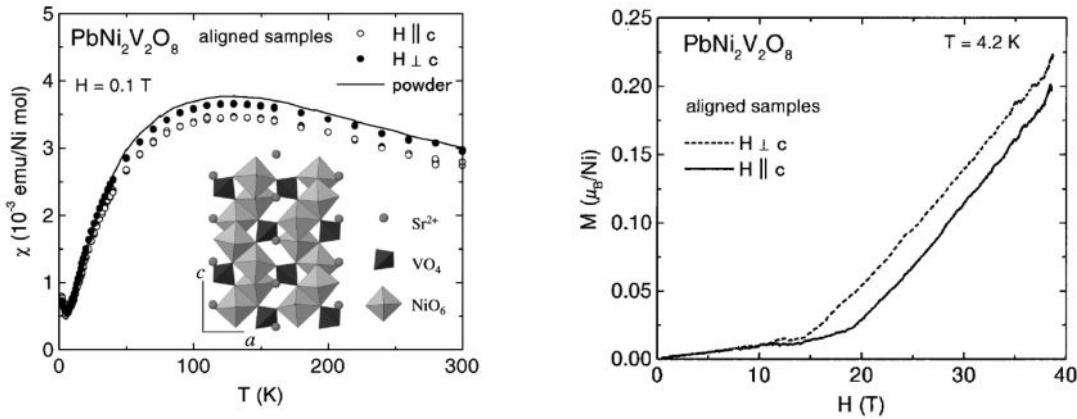


Рис. 9.2: Слева: зависимость магнитной восприимчивости порошкового (кривая) и ориентированных (символы) образцов $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Справа: кривые намагничивания для ориентированных образцов $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при температуре 4.2 К. Из работы [172].

лучать ориентированные порошковые образцы: при затвердевании взвеси порошка $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в эпоксидной смоле в магнитном поле удаётся сориентировать практически все кристаллики порошка осью с вдоль поля [172] (на полученных образцах в работе [172] была изучена форма брэгговского пика (004), анализ которой показал, что средний угол отклонения оси с от направления поля составил менее 3°.).

Температурные зависимости восприимчивости и кривые намагничивания (рисунок 9.2) подтверждают наличие щели в спектре магнитных возбуждений $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости демонстрируют широкий максимум при температуре около 120 К, что соответствует величине обменного интеграла около 100 К, и магнитная восприимчивость вымерзает экспоненциально ниже 40 К [172]. Намагниченность начинает расти выше поля закрытия щели, равного 14 Тл для $\mathbf{H} \perp c$ и 19 Тл для $\mathbf{H} \parallel c$.

Неупругое рассеяние нейтронов на порошковых образцах $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [103, 172] подтверждает наличие в этом соединении щелевого спектра возбуждений (рис. 9.3). Моделирование измеренных порошковых спектров неупругого рассеяния нейтронов позволило установить присутствие

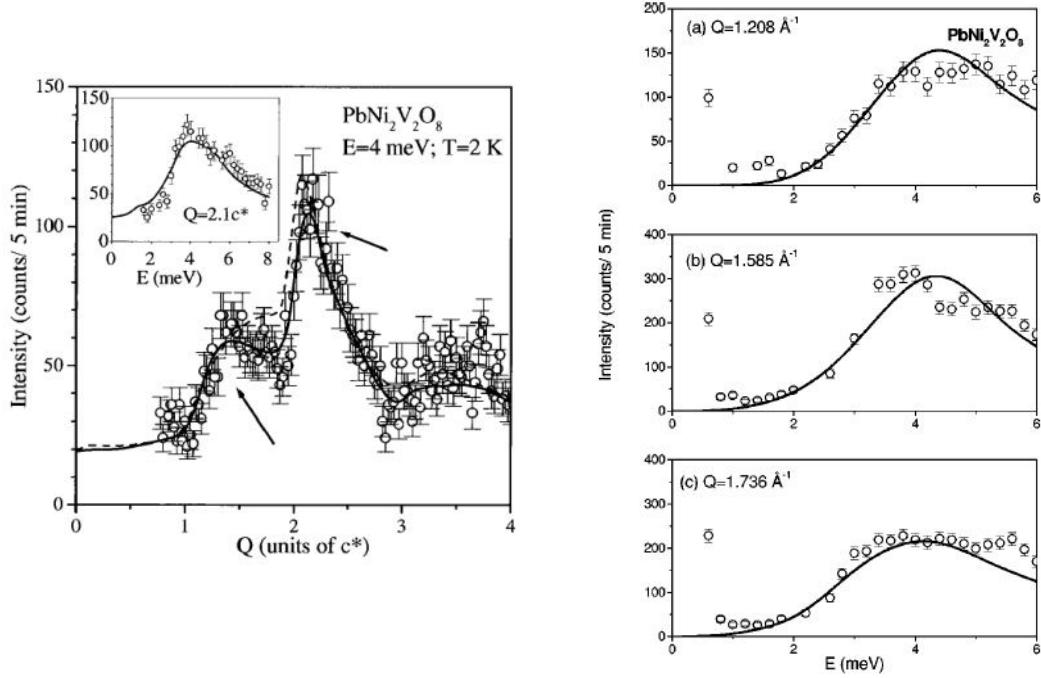


Рис. 9.3: Слева: зависимость интенсивности неупругого рассеяния нейтронов на порошковом образце $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ от волнового вектора при передаче энергии 4 мэВ. Символы — экспериментальные данные, пунктирные кривые — моделирование без учёта межцепочечного взаимодействия, сплошные линии — моделирование с учётом межцепочечного взаимодействия. Из работы [172]. Справа: зависимость интенсивности неупругого рассеяния нейтронов на порошковом образце $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ от переданной энергии для нескольких волновых векторов. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — моделирование с учётом межцепочечного взаимодействия. Из работы [103].

расщепления триплетных подуровней в нулевом поле с анизотропией типа лёгкая плоскость для триплетных возбуждений (в нулевом поле более выгодно состояние с $S_z = 0$). Определённое в опытах по рассеянию нейтронов [103] значение внутрицепочечного обменного интеграла равно $J \approx 9$ мэВ, а найденные по результатам совместного анализа данных неупругого рассеяния нейтронов на порошковом образце и высокополевых кривых намагничивания [103, 172] щели в спектре равны $\Delta_{S_z=0} = 1.2$ мэВ и $\Delta_{S_z=\pm 1} = (2.4 \pm 0.2)$ мэВ. Найденная величина щели оказывается практически вдвое меньше теоретического предсказания $0.41J$ (см. 1.2.3), что можно объяснить присутствием межцепочечного обменного взаимодействия $|J_\perp| \simeq 0.15$ мэВ.

В $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ наблюдалось формирование индуцированного магнитным полем антиферромагнитного упорядочения [104, 271]. Это проявляется в характерных изломах кривых намагничивания и в возникновении расщепления спектров ЯМР при наступлении упорядочения (см. рис. 9.4). Также наблюдалось возникновение магнитного порядка в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при частичном замещении ионов никеля немагнитными ионами магния [172, 273]. Отметим, что в антиферромагнитной фазе в индуцированном примесями упорядоченном состоянии наблюдается анизотропия типа “лёгкая ось” для антиферромагнитного параметра порядка [273].

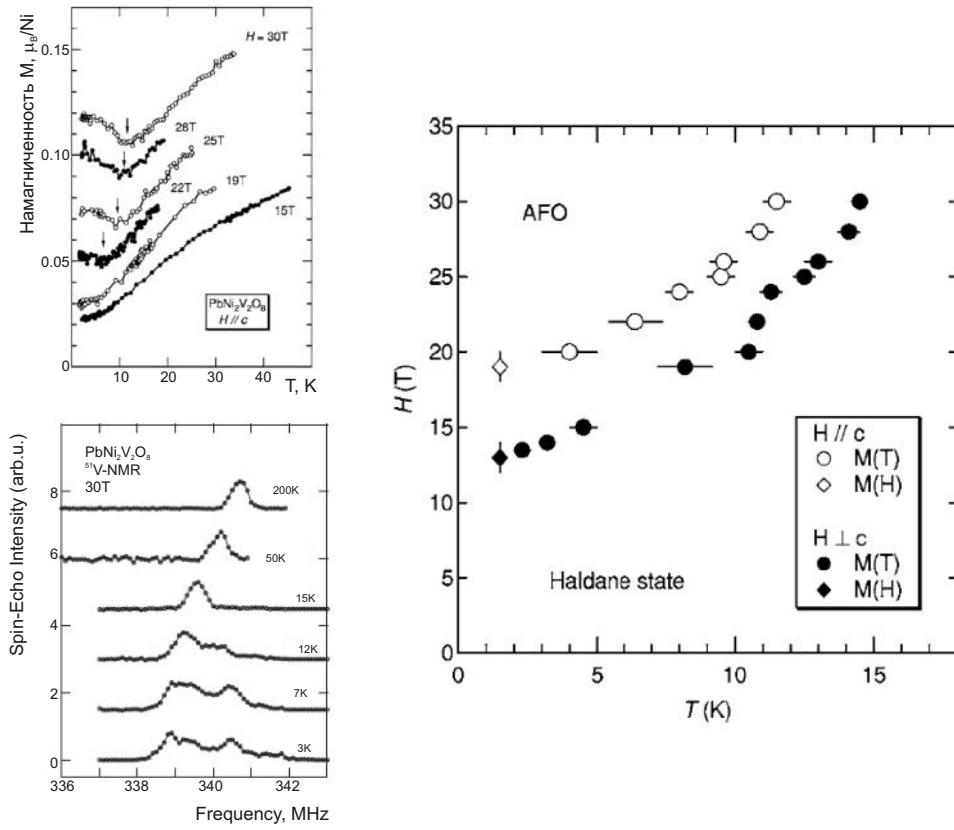


Рис. 9.4: Слева вверху: кривые зависимости намагниченности в ориентированных образцах $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ от температуры. На основе рис. из работы [104]. Слева внизу: возникновение расщепления в спектрах ЯМР ^{51}V при наступлении индуцированного полем упорядочения в порошковом образце $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. На основе рис. из работы [271]. Справа: фазовая диаграмма $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Из работы [104].

9.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов

Измерения, результаты которых используются для анализа, были проведены как на поликристаллических керамических образцах, так и на образцах ориентированных порошков. Образцы были выращены А.Я.Шапиро и Л.Н.Демьянец в Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова длительным (800 часов) отжигом смеси оксидов PbO , NiO и V_2O_5 в воздушной атмосфере при 1050 К, как описано в [273].

Для приготовления ориентированного порошкового образца использовалась технология ориентирования порошка $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, описанная в работе [172]: взвесь порошка $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в эпоксидной смоле помещалась для высыхания в магнитное поле 9 Тл при комнатной температуре.

Измерения спектров высокочастотного резонансного поглощения в полях до 15 Тл, а также измерения намагниченности в импульсных полях до 30 Тл были выполнены в лаборатории KYOKUGEN (Осака, Япония) А.И.Смирновым, Т.Кашиваги, С.Кимура и М.Хагивара. Спектры

резонансного поглощения записывались как зависимость мощности, прошедшей через резонатор с образцом, от приложенного магнитного поля. Измерения выполнялись на частотах от 70 до 500 ГГц в магнитном поле, создаваемом сверхпроводящим соленоидом.

9.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

9.3.1 Экспериментальные данные по магнитному резонансу и измерениям намагниченности в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Представленные здесь измерения были выполнены в лаборатории KYOKUGEN (Осака, Япония) А.И.Смирновым, Т.Кашиваги, С.Кимура и М.Хагивара. Приводимые экспериментальные результаты не выносятся к защите, их краткое обсуждение приводится для обеспечения достоверности последующего анализа.

Измеренные при температуре 4.2 К кривые намагничивания показывают резкий рост намагниченности в полях выше $H_{c1,\perp} = (140 \pm 5)$ кЭ для $\mathbf{H} \perp c$ и $H_{c1,\parallel} = (190 \pm 5)$ кЭ для $\mathbf{H} \parallel c$ (рисунок 9.5). В полях меньших критического наблюдается плавный рост намагниченности, связанный с насыщением парамагнитного отклика неконтролируемых дефектов: возможных примесных ионов и обрывов цепочек.

Примеры спектров резонансного поглощения при различных температурах для ориентированного порошка и сравнение наблюдаемых сигналов поглощения в ориентированном и неориентированном образцах приведены на рисунке 9.6. При температурах ниже 35 К проявляется тонкая структура спектра ЭПР и линия резонансного поглощения расщепляется на несколько компонент. Наблюданная в полях, близких к половине поля парамагнитного резонанса, компонента “A” соответствует “двухквантовым” переходам, наблюдаемые слева и справа от поля обычного парамагнитного резонанса компоненты “B” и “C” соответствуют разрешенным переходам с $\Delta S_z = \pm 1$. Эти компоненты теряют интенсивность при охлаждении, что естественно для спектра магнитного резонанса термоактивированных возбуждений. При самой низкой температуре наблюдается несколько компонент спектра поглощения, увеличивающих свою интенсивность при охлаждении парамагнитным образом, одна из которых близка к положению компоненты “C”. Эти линии связана с неконтролируемыми дефектами халдейновской спиновой цепочки.*

На ориентированном образце $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ наблюдаются достаточно чёткие линии поглощения, в то время как на неориентированном керамическом образце наблюдаются широкие области поглощения, соответствующие порошковому усреднению тонкой структуры спектра ЭПР.

*Интересно отметить совпадение положения одной из линий резонансного поглощения дефектов с положением резонансного поглощения при 35 К (см. рис. 9.6). Это доказывает, что некоторые парамагнитные дефекты в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в основном состоят из ионов никеля в слабо возмущённом окружении. Отсутствие тонкой структуры у этой линии парамагнитных дефектов указывает на то, что суммарный спин дефекта равен $S = 1/2$. Формирование степеней свободы с эффективным спином $S = 1/2$ на краях цепочки спинов $S = 1$ является известным (но удивительным) свойством халдейновской спиновой цепочки [160, 273, 275–278] (также см. раздел 1.3.5).

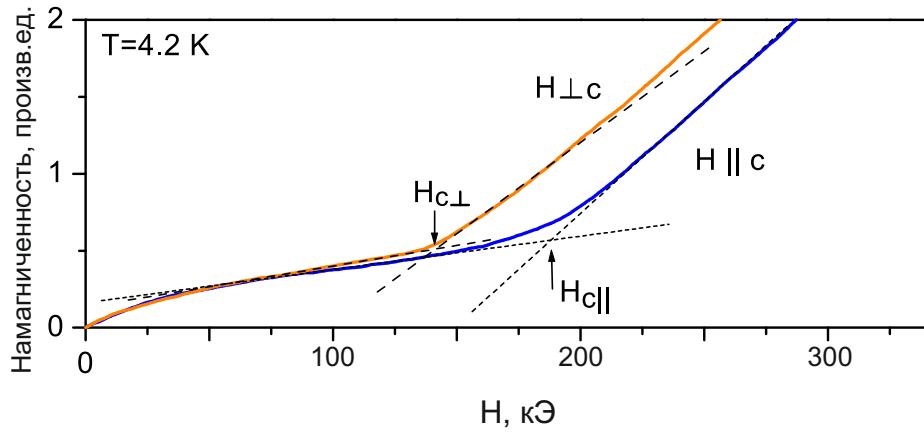


Рис. 9.5: Измеренные кривые намагничивания в ориентированных образцах $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при $T = 4.2 \text{ K}$. Сплошные кривые — экспериментальные данные, пунктир — экстраполяция низкополевой части кривой намагничивания (насыщение парамагнитного отклика паразитных парамагнитных центров) и высокополевой части кривой намагничивания для определения критического поля. На основе рисунка из работы [274].

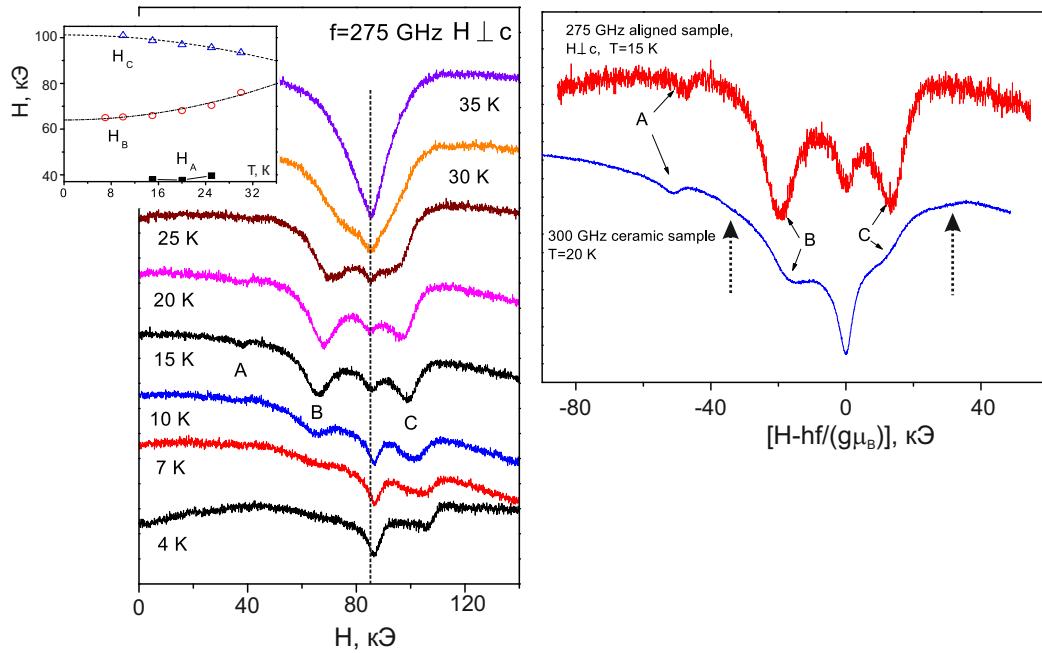


Рис. 9.6: Слева: спектры резонансного поглощения в образце ориентированного $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ на частоте $f = 275 \text{ ГГц}$, на вставке показана зависимость резонансного поля для различных компонент спектра от температуры. Вертикальная пунктирная линия проведена для наглядности по максимуму высокотемпературного сигнала поглощения. Справа: сравнение спектров резонансного поглощения в ориентированном и неориентированном образцах при близких температурах на близких частотах, для наглядности спектры смешены по полю до совпадения значений резонансного поля, соответствующего экспериментально определённому значению g -фактора. Пунктирные стрелки на правой панели отмечают границы поглощения для неориентированного образца. На основе рисунков из работы [274].

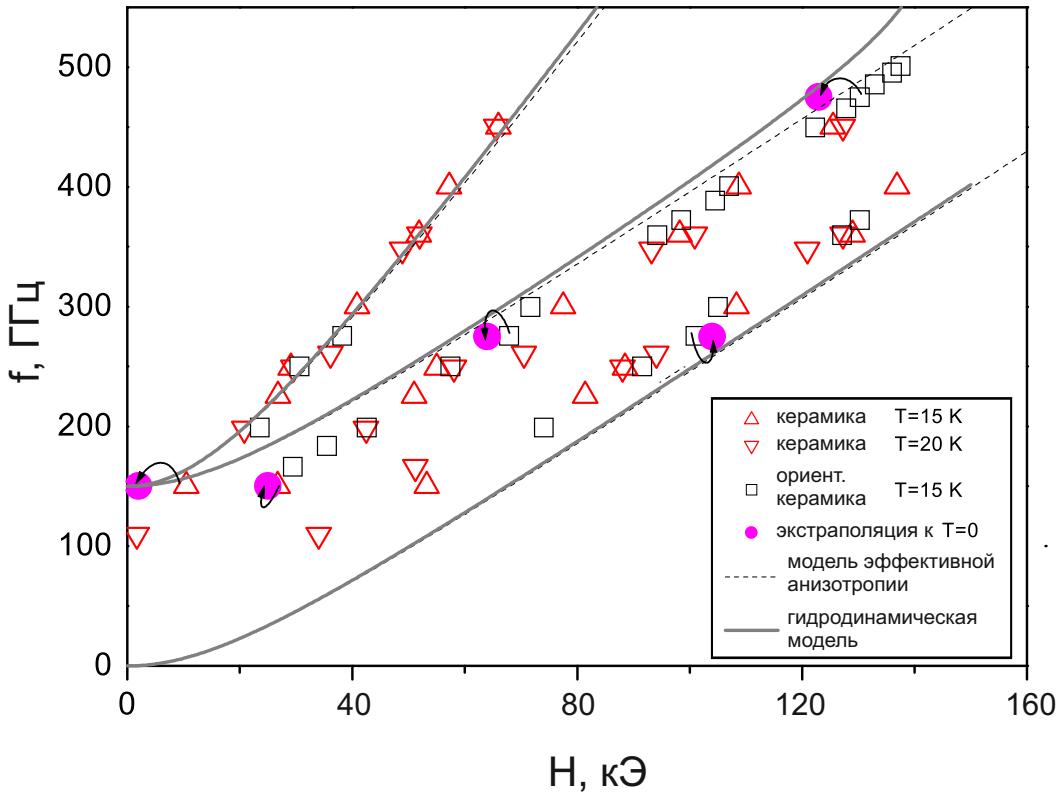


Рис. 9.7: Частотно-полевая диаграмма для магнитного резонанса в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Треугольники — положение максимумов поглощения в неориентированном образце, квадраты — положение резонансного поглощения в ориентированном образце при $\mathbf{H} \perp c$, закрашенные кружки — экстраполяция значения поля резонансного поглощения к значению при $T = 0$ по результатам температурной зависимости поля резонансного поглощения (см. вставку на рис. 9.6 для примера). Пунктирные кривые — моделирование частотно-полевой зависимости в модели эффективной анизотропии, сплошные кривые — моделирование частотно-полевой зависимости в рамках гидродинамической модели, окончательные параметры моделей приведены в тексте. На основе рисунка из работы [274].

Большую интенсивность имеет при этом край сигнала поглощения, соответствующий ориентации главной оси анизотропии перпендикулярно к полю. Это подтверждается прямым сравнением спектров поглощения, измеренных на порошковом и ориентированном образцах (см. рис. 9.6): интенсивные края поглощения в неориентированном образце близки к положению сигнала поглощения в ориентированном образце при поле $\mathbf{H} \perp c$.

Высокотемпературный спектр резонансного поглощения (при 50 K) в неориентированном порошковом образце не содержит видимых признаков искажения формы линии, связанных с анизотропией g -фактора [274]. Поэтому с точностью эксперимента можно считать g -фактор ионов никеля в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ изотропным и равным $g = 2.23$. Отметим также, что для ионов Ni^{2+} свойственна очень малая (часто практически ненаблюдаемая) анизотропия g -фактора [132].

Итоговая частотно-полевая диаграмма для магнитного резонанса триплетных возбуждений в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ приведена на рисунке 9.7. Наблюданная зависимость качественно соответствует

ожидалому поведению спектра ЭПР спина $S = 1$ при поле, перпендикулярном к главной оси анизотропии [132]. Сигналов поглощения, связанных с синглет-триплетными переходами и сигнала магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитной фазе в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ не наблюдалось.

9.3.2 Модель эффективной анизотропии и величина расщепления триплетных подуровней

Экспериментально полученные частотно-полевые зависимости для магнитного резонанса триплетных возбуждений для $\mathbf{H} \perp c$ (рис. 9.7) могут быть удовлетворительно описаны в модели эффективной одноосной анизотропии с главной константой анизотропии $|D| = (140 \pm 10)$ ГГц.

Однако, данные для этой частотно-полевой диаграммы были собраны в основном при температурах 15-20 К (т.е. $T \simeq \Delta$), когда интенсивность сигнала магнитного резонанса ещё достаточно велика. Расщепление между компонентами “B” и “C” тонкой структуры спектра ЭПР увеличивается при дальнейшем охлаждении (см. вставку к рис. 9.6), что соответствует некоторому увеличению константы эффективной анизотропии при понижении температуры. Частично этот эффект связан с изменением формы спектра при изменении заселённости триплетных подуровней, которое анализируется далее. При этом для “двухквантового” перехода изменение заселённости подуровней слабее влияет на форму линии поглощения. Поэтому более обосновано несколько увеличить константу эффективной анизотропии для лучшего совпадения с резонансными полями моды “двухквантовых” переходов “A”, несмотря на незначительное систематическое расхождение с резонансными полями мод “B” и “C”. На рисунке 9.7 построены частотно-полевые зависимости магнитного резонанса для значения эффективной константы анизотропии $D = 150$ ГГц.

Найденная эффективная константа анизотропии соответствует расщеплению триплетных подуровней (0.63 ± 0.04) мэВ, заметно меньшему найденного в работе [103] значения (1.2 ± 0.2) мэВ. Как будет показано в следующем разделе, это расхождение объясняется тем, что в анализе работы [103] энергия нижнего триплетного подуровня в нулевом поле 1.2 мэВ в [103] не определялась независимо, а была зафиксирована по величине измеренного в [172] критического поля закрытия спиновой щели.

Знак константы анизотропии может быть определён из сравнения интенсивностей компонент “B” и “C” при температурах 15...20 К, когда интенсивность парамагнитного сигнала от дефектов ещё мала (см. рис. 9.6): так как интенсивность левой спектральной компоненты “B” при $\mathbf{H} \perp c$ больше, то эффективная анизотропия для триплетных возбуждений в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ относится к типу “лёгкая плоскость” и эффективная константа анизотропии для триплетных возбуждений $D_{eff} > 0$ (см. 2.1).

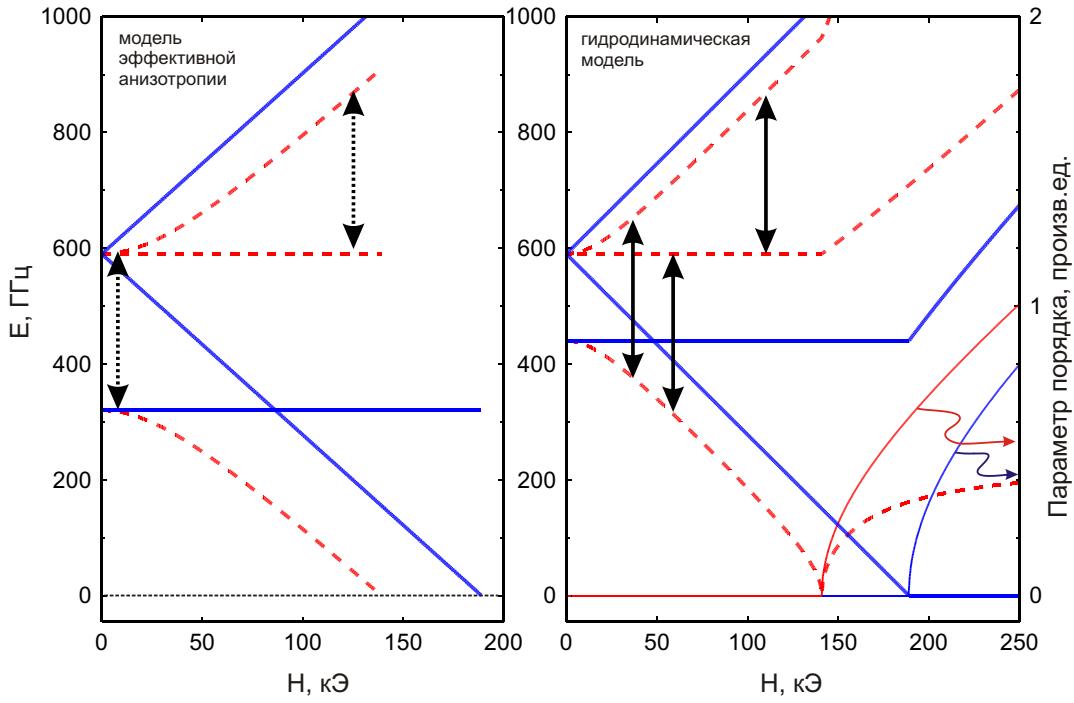


Рис. 9.8: Сравнение модельных полевых зависимостей энергии триплетных подуровней в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, вычисленных в рамках модели эффективной анизотропии (слева), и в рамках гидродинамической модели (справа). В обоих случаях зафиксированы значения критических полей $H_{c1,\parallel} = 190 \text{ кЭ}$ и $H_{c1,\perp} = 140 \text{ кЭ}$ и $g = 2.23$. Толстые сплошные кривые — зависимости $E(H)$ для $\mathbf{H} \parallel c$, толстые пунктирные кривые — зависимости $E(H)$ для $\mathbf{H} \perp c$, тонкие кривые на правой панели (с отдельной осью ординат) — зависимость величины антиферромагнитного параметра порядка от магнитного поля. Вертикальные стрелки имеют длину 275 ГГц и показывают ожидаемое для каждой модели положение ЭПР-переходов в условиях эксперимента, результаты которого показаны на рис. 9.6.

9.3.3 Применение гидродинамической модели для описания анизотропии критического поля в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

В $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ наблюдается заметная анизотропия поля закрытия спиновой щели H_{c1} ($H_{c1,\perp} = (140 \pm 5) \text{ кЭ}$ и $H_{c1,\parallel} = (190 \pm 5) \text{ кЭ}$, см. рис. 9.5) и большое расщепление триплетных подуровней в нулевом поле. При этом g -фактор ионов Ni^{2+} в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ не демонстрирует заметной анизотропии. Это позволяет осуществить прямое сравнение между величинами расщепления триплетных подуровней в нулевом поле и анизотропией поля H_{c1} . Напомним, что в случае квазидвумерной системы связанных димеров РНСС (см. 6.3.6) такое сравнение не дало определённого результата именно из-за большого вклада анизотропии g -фактора.

В рамках модели эффективной анизотропии значения критических полей можно связать с энергиями триплетных подуровней в нулевом поле* (напомним, что этот результат совпадает

*Формулы (9.1) получены для изотропного g -фактора. В произвольном случае $\Delta_{\parallel} = g_{\parallel}\mu_B H_{c1,\parallel}$ и $\Delta_{\perp} =$

[155] с фермионным описанием А.Цвелика [153]):

$$\begin{aligned}\Delta_{||} &= g\mu_B H_{c1,||} = (590 \pm 16) \text{ ГГц} \\ \Delta_{\perp} &= \frac{g\mu_B H_{c1,\perp}^2}{H_{c1,||}} = (322 \pm 25) \text{ ГГц}\end{aligned}\quad (9.1)$$

Меньшее значение $\Delta_{\perp} = (1.34 \pm 0.10)$ мэВ практически совпадает с аналогичным образом определявшимся значением щели в [172]. Однако при таком подходе расщепление в нулевом поле $\Delta_{||} - \Delta_{\perp} = (270 \pm 30)$ ГГц оказывается вдвое больше наблюдаемого в эксперименте. Таким образом, экстраполированная до критического поля закрытия щели модель эффективной анизотропии оказывается некорректной и, соответственно, некорректными оказываются и определённые с её помощью величины щелей в нулевом поле [172].

В то же время, найденные в рамках гидродинамической модели значения энергии триплетных подуровней в нулевом поле (см. уравнения (1.26) и таблицу на стр. 51) равны:

$$\Delta_{||} = g\mu_B H_{c1,||} = (590 \pm 16) \text{ кЭ} \quad (9.2)$$

$$\Delta_{\perp} = g\mu_B H_{c1,\perp} = (437 \pm 16) \text{ кЭ} \quad (9.3)$$

и разница энергии спиновых подуровней в нулевом поле $\Delta_{||} - \Delta_{\perp} = (153 \pm 25)$ ГГц совпадает с величиной эффективной анизотропии триплетных возбуждений, определённой в предыдущем разделе. Таким образом, в рамках гидродинамической модели имеется полное согласие между анизотропией критического поля закрытия спиновой щели и наблюданной тонкой структурой триплетных подуровней. Предсказываемые этой моделью энергии триплетных подуровней в нулевом поле оказываются равны (2.47 ± 0.07) мэВ и (1.82 ± 0.07) мэВ. Большее значение согласуется с результатом анализа данных неупругого нейтронного рассеяния [103].

Уточнение энергии нижнего триплетного подуровня в нулевом поле немного изменяет оценку для параметров одноионной анизотропии и параметров межцепочечного обменного взаимодействия [103, 172]:

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_{i,k} \hat{\mathbf{S}}_{i,k} \hat{\mathbf{S}}_{i+1,k} + J_1 \sum_{i,k,k'} \hat{\mathbf{S}}_{i,k} \hat{\mathbf{S}}_{i,k'} + D_{si} \sum_{i,k} \hat{S}_z^2 \quad (9.4)$$

здесь индекс i нумерует позиции в цепочках, индексы k, k' нумеруют цепочки, во втором слагаемом учитываются только ближайшие цепочки, легкоплоскостной анизотропии для триплетных возбуждений соответствует легкоосная одноионная анизотропия с константой анизотропии $D_{si} < 0$ [134]. Энергии триплетных подуровней в нулевом поле могут быть выражены через параметры этого микроскопического гамильтониана [103]:

$$\frac{(g_{\perp} \mu_B H_{c1,\perp})^2}{\Delta_{||}}.$$

$$\begin{aligned}\Delta_{||}^2 &= (0.41J - 0.57D_{si})^2 - 2Zv|J_1| \\ \Delta_{\perp}^2 &= (0.41J + 1.41D_{si})^2 - 2Zv|J_1|\end{aligned}\quad (9.5)$$

где параметры $Z = 1.26$ и $v = 2.49J$ приняты равными значениям для изотропной халдейновской системы (они слабо меняются при появлении расщепления триплетных подуровней) [279]. Принимая для внутрицепочечного обменного интеграла значение $J = 9.0$ мэВ [103], получим для параметра одноионной анизотропии $D_{si} = -0.19$ мэВ и для параметра межцепочечного взаимодействия $|J_1| = 0.15$ мэВ. Значение параметра межцепочечного взаимодействия практически совпадает с найденным* в [103], а параметр одноионной анизотропии оказывается примерно вдвое меньше.

Зависимости энергии триплетных подуровней от магнитного поля, вычисленные для зафиксированных значений критического поля $H_{c1,\perp} = (140 \pm 5)$ кЭ и $H_{c1,||} = (190 \pm 5)$ кЭ в рамках модели эффективной анизотропии и гидродинамической модели, показаны на рисунке 9.8. Используемые параметры гидродинамической модели $A = 297000$ ГГц² $b_1 = -52000$ ГГц² $\gamma = 3.12$ ГГц/кЭ ($g = 2.23$), что соответствует щелям в нулевом поле 590 ГГц и 440 ГГц (т.е. эффективной константе анизотропии 150 ГГц). Вычисленные для этих параметров частоты магнитного резонанса для внутритриплетных переходов также показаны на рис. 9.7.

На рисунке 9.8 также отмечены возможные ЭПР-переходы на частоте 275 ГГц, соответствующей представленному на рис. 9.6 спектру поглощения. Предсказываемые в гидродинамической модели значения резонансных полей (36, 60, 110 кЭ) оказываются близки к наблюдаемым, особенно с учётом их экстраполяции к низкотемпературным значениям. В то же время, в рамках модели эффективной анизотропии для заданных критических полей эффективная анизотропия оказалась бы настолько велика, что наблюдалось бы не три, а всего две компоненты резонансного поглощения. Таким образом, хотя обе модели могут быть подстроены так, что описания частотно-полевой зависимости ЭПР не различаются существенно, совместный анализ данных по тонкой структуре спектров ЭПР триплетных возбуждений и анизотропии критического поля H_{c1} однозначно соответствует описанию в рамках гидродинамической модели.

Гидродинамическая модель также последовательно предсказывает возникновение индуцированного полем антиферромагнитного порядка и частоты магнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе. При $\mathbf{H}||\mathbf{c}$ вектор индуцированного антиферромагнитного

* В [103] анализировалась картина неупругого нейтронного рассеяния на порошке $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ и по этому массиву данных удавалось обнаружить и присутствие изинговской анизотропии в межцепочечных взаимодействиях. Однако этот анализ использовал заниженное значение меньшей щели Δ_{\perp} (E_{\perp} в обозначениях [103]). Повторять процедуру подгонки данных из работы [103] с учётом уточнённого значения Δ_{\perp} не имеет практического смысла. В рамках уравнений (9.5) анализируется только минимум спектра возбуждений, при этом наблюдаемые значения энергий триплетных подуровней полностью описываются только двумя параметрами D_{si} и J_1 . Можно также отметить, что в модели изотропного межцепочечного взаимодействия выражение $\Delta_{||}^2 - \Delta_{\perp}^2$ зависит только от D_{si} и не зависит от неточно определённых параметров Z и v .

порядка оказывается в плоскости $\perp c$ и в отсутствие анизотропии в плоскости (в силу наличия оси чётвёртого порядка эта анизотропия мала) частота антиферромагнитного резонанса остаётся нулевой выше критического поля*. При $\mathbf{H} \perp c$ вектор антиферромагнитного параметра порядка оказывается направлен вдоль оси c , что соответствует легкоосной анизотропии для параметра порядка, и предсказывается конечная частота антиферромагнитного резонанса с частотами в интервале 100...200 ГГц в полях 16...20 Тл. Экспериментально эта мода не наблюдалась, так как в работе [274] максимально доступное поле составляло 16 Тл.

Из-за большой величины критического поля закрытия спиновой щели для $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ отсутствуют нейтронографические данные по ориентации параметра порядка в индуцированной полем антиферромагнитной фазе. Однако можно отметить, что опыты по антиферромагнитному резонансу в диамагнитно разбавленном $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [273] (при замещении 1...6% ионов никеля диамагнитными ионами магния антиферромагнитный порядок возникает в нулевом поле) показывают, что ниже точки Нееля формируется антиферромагнитный порядок с анизотропией типа “лёгкая ось”. Также известно из опыта изучения “традиционных” антиферромагнетиков, что в них определяемая одноионной анизотропией лёгкая ось анизотропии оказывается обычно и лёгкой осью анизотропии для антиферромагнитного параметра порядка. Таким образом, и определение микроскопических параметров одноионной анизотропии, и данные по магнитному упорядочению в диамагнитно разбавленном $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ указывают на очень вероятное изменение типа анизотропии при возникновении индуцированного полем упорядочения: легко-плоскостная анизотропия для триплетных возбуждений сменится легкоосной анизотропией для антиферромагнитного параметра порядка.

9.3.4 Влияние заселённости триплетных состояний на тонкую структуру спектра ЭПР

Большая величина обменного интеграла в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ позволяет изучать экспериментально достаточно широкий температурный интервал, в котором существенно меняется заселённость триплетных подуровней. При этом зависимость параметров эффективной анизотропии от волнового вектора будет приводить к наблюдению некоторой “усреднённой” тонкой структуры спектра. Из-за большой величины расщепления триплетных подуровней можно надеяться, что механизм обменного сужения с зависящей от температуры обменной частотой, определяющий температурную зависимость наблюданной тонкой структуры в TlCuCl_3 и $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ (см. 5.3.2, 6.3.2) достаточно быстро выйдет на предел “медленного” обменного взаимодействия. Тогда можно ожидать, что наблюданная в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ зависимость параметров спектра от температуры ниже 20 К (см. вставку к рис. 9.6) будет в основном связана с усреднением наблюданного спектра

*Напомним, что в модели молекулярного поля [199, 200] для одноосного антиферромагнетика имеется мода антиферромагнитного резонанса с нулевой частотой для поля приложенного вдоль оси анизотропии (во всех полях для легко-плоскостной анизотропии и выше поля спин-флопа для легкоосной анизотропии)

ЭПР по заселённым состояниям в импульсном пространстве и возникает возможность проанализировать и смоделировать этот эффект.

Точный анализ формы линии в образцах $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ не представляется возможным из-за достаточно высокого уровня шума и дрейфа сигнала на выходе детектора (необходимо отметить, что максимальная амплитуда изменения сигнала в экспериментах работы [274], показанных на рис. 9.6, составляла всего около 0.5% от величины мощности СВЧ-излучения, проходящей через резонатор с образцом), а также наличия сложно контролируемых искажений формы сигнала при измерениях на высоких частотах, когда длина волны сравнима с размером образца. Поэтому целью обсуждаемого ниже моделирования формы спектра ЭПР-поглощения было качественное исследование возникающих при конечной температуре искажений спектра поглощения.

Во-первых, необходимо принять модель зависимости энергии триплетных подуровней от волнового вектора. Небольшое различие в зависимости энергии триплетных подуровней от волнового вектора приведёт к зависимости эффективной константы анизотропии от \mathbf{q} . Строгое решение этой задачи не известно. Можно отметить, что в работе [279] показано, что расщеплённые триплетные подуровни с $S_z = 0$ и $S_z = \pm 1$ в чисто одномерной задаче могут даже пересекаться при некотором значении волнового вектора. Также можно отметить, что в силу специфики халдейновской спиновой цепочки низкоэнергетические состояния при $q = 0$ являются двухчастичным континуумом (см. 1.2.3), что должно приводить к сильному уширению их вклада в спектр ЭПР-поглощения, делающему этот вклад практически не наблюдаемым. Таким образом, для нас представляет интерес только спектр одночастичных возбуждений вблизи $q_z = \pi$ с учётом имеющегося межцепочечного взаимодействия, для которого мы воспользуемся предложенными в работе [103] выражениями:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{||}^2 &= (0.41J - 0.57D_{si})^2 + v^2 \sin^2 q_z - \frac{ZvJ_1}{2} \cos q_z (1 - \cos q_z) [\cos q_x + \cos q_y] \\ \varepsilon_{\perp}^2 &= (0.41J + 1.41D_{si})^2 + v^2 \sin^2 q_z - \frac{ZvJ_1}{2} \cos q_z (1 - \cos q_z) [\cos q_x + \cos q_y]\end{aligned}\quad (9.6)$$

здесь $q_z = (\mathbf{Qc})/4$ — обезразмеренная проекция волнового вектора возбуждения \mathbf{Q} на направление цепочки (деление на 4 учитывает тот факт, что в элементарной ячейке $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в каждой цепочке присутствует четыре иона никеля), $q_{x,y}$ — обезразмеренная проекция волнового вектора возбуждения на поперечные направления. Для моделирования примем значения параметров, следяя [280], с учётом уточнения значений константы одноионной анизотропии D_{si} и параметра межцепочечного взаимодействия в предыдущем разделе: $J = 9.0$ мэВ, $D_{si} = -0.19$ мэВ, $v = 2.49$ мэВ, $Z = 1.26$ и $J_1 = -0.15$ мэВ (знак “минус” для J_1 принят, следяя [103]).

Модельные спектры возбуждений для разных сечений трёхмерного импульсного пространства показаны на рис. 9.9. Имеется сильная дисперсия возбуждений вдоль цепочек, так что энергия возбуждения возрастает примерно в 6 раз при отклонении на 0.2π от минимума спектра

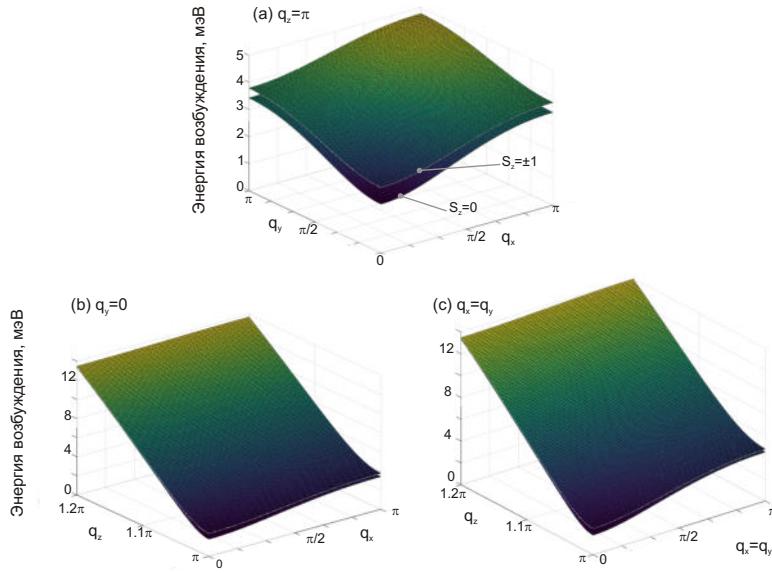


Рис. 9.9: (а), (б), (с) Вычисленные при помощи уравнений (9.6) законы дисперсии спиновых возбуждений в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ $\varepsilon_{||}(\mathbf{q})$ ($S_z = \pm 1$) и $\varepsilon_{\perp}(\mathbf{q})$ ($S_z = 0$) для различных сечений импульсного пространства.

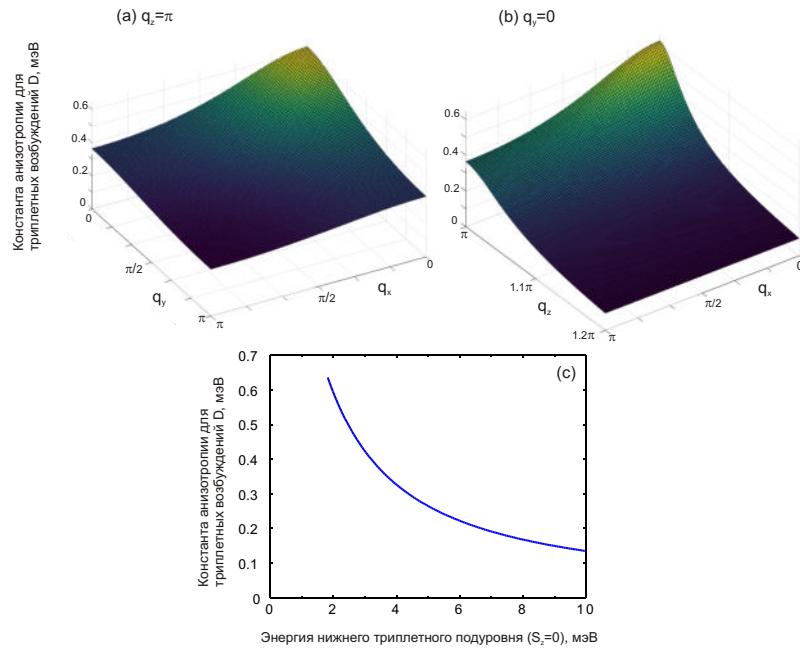


Рис. 9.10: (а), (б) Зависимость вычисленной константы эффективной анизотропии $D(\mathbf{q})$ для триплетных возбуждений в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ от волнового вектора для различных сечений импульсного пространства. (с) Зависимость эффективной константы анизотропии от энергии нижнего подуровня, вычисленная в рамках модели (9.6).

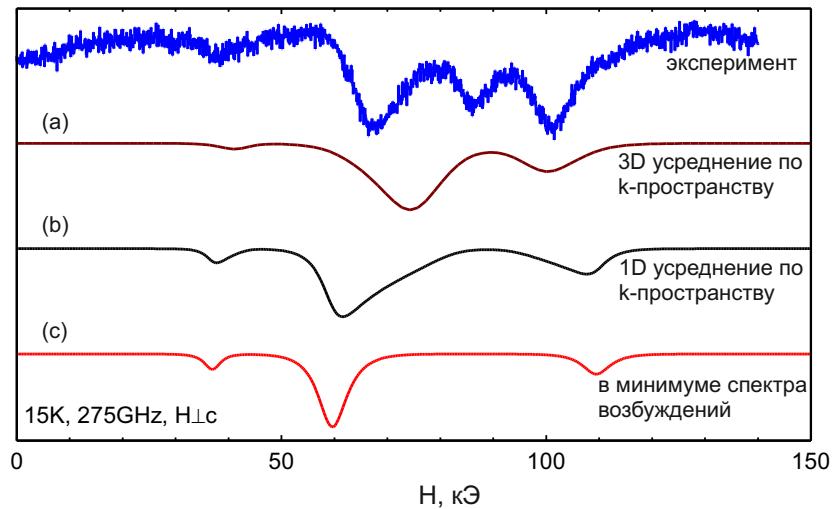


Рис. 9.11: Сравнение измеренного (верхняя кривая) спектра ЭПР-поглощения на ориентированном порошке $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ с моделью, учитывающей усреднение по заселённым состояниям в импульсном пространстве. Модельные кривые (сверху вниз): (а) для усреднения с учётом трёхмерной дисперсии возбуждений, (б) для усреднения с учётом одномерной дисперсии возбуждений только вдоль цепочек и (с) без усреднения для параметров расщепления триплетных подуровней в минимуме спектра возбуждений. Параметры модели приведены в тексте. Модельные кривые отмасштабированы по вертикальной оси для наглядности.

(для обезразмеренного волнового вектора). Дисперсия возбуждений в поперечном направлении увеличивает энергию возбуждения при $q_z = \pi$ примерно вдвое.

Параметр эффективной анизотропии триплетного возбуждения $D_{\mathbf{q}}$ равен разности энергии триплетных подуровней в нулевом поле. Модельные зависимости этого параметра от волнового вектора показаны на рис. 9.10. В рамках описываемых уравнениями (9.6) спектра магнитных возбуждений эффективная константа анизотропии однозначно связана с энергией нижнего триплетного подуровня ε_{\perp} :

$$D = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = \sqrt{\varepsilon_{\perp}^2 - 1.98D_{si}(0.82J + 0.84D_{si})} - \varepsilon_{\perp} = \sqrt{\varepsilon_{\perp}^2 + 2.72 \text{ мэВ}^2} - \varepsilon_{\perp} \quad (9.7)$$

Эта зависимость константы эффективной анизотропии от энергии возбуждения показана на рисунке 9.10. Для параметров $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ константа эффективной анизотропии уменьшается практически вдвое при увеличении энергии возбуждения на 2 мэВ. Это означает, что в существенно заселённой при температуре эксперимента (10...20 К) области спектра будет заметный разброс параметров анизотропии и, по крайней мере на качественном уровне, усреднение по заселённым состояниям будет приводить к уменьшению наблюдаемого расщепления тонкой структуры спектра ЭПР-поглощения.

Моделирование* формы линии поглощения для $\mathbf{H} \perp$ с осуществлялось следующим образом. Для каждого значения поля из выбранного интервала (от 0 до 150 кЭ) производилось интегриро-

*Для моделирования использовалась среда Octave со штатными процедурами интегрирования.

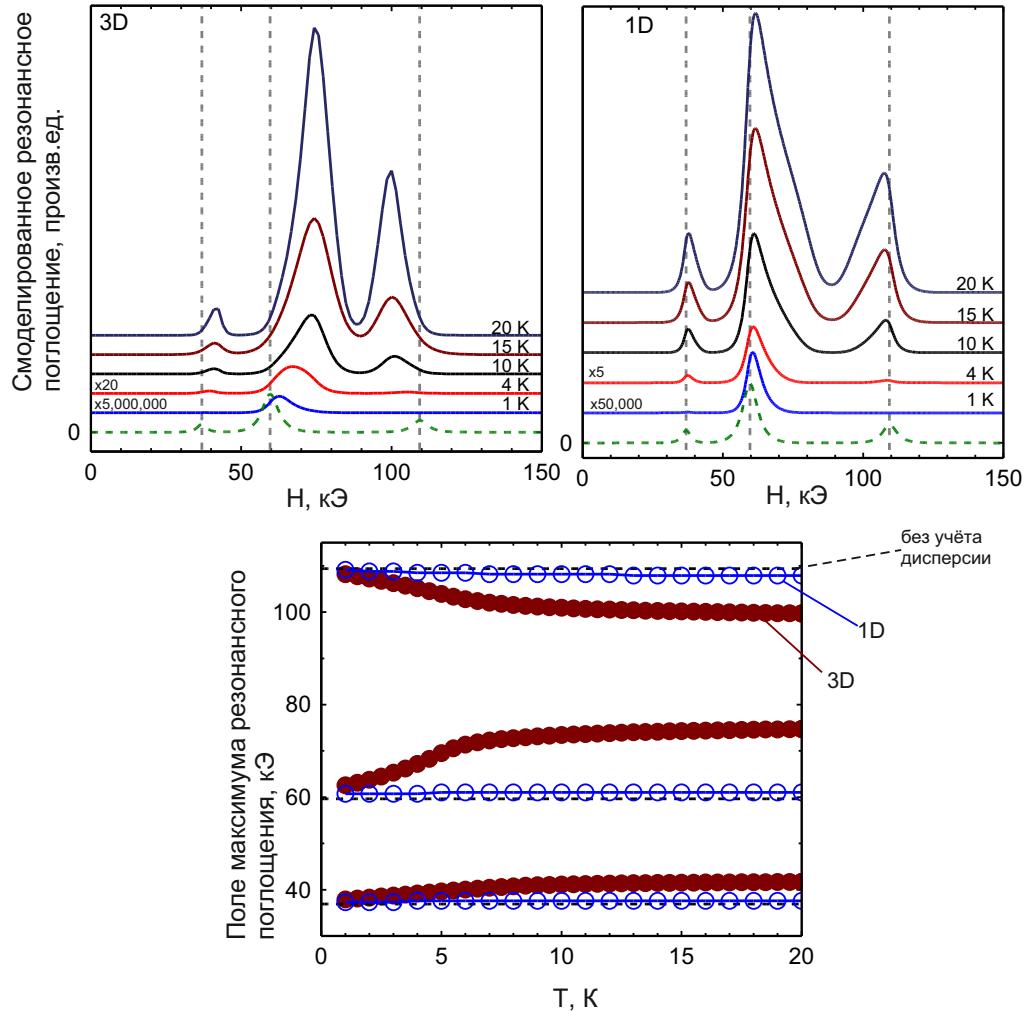


Рис. 9.12: Верхний ряд: Смоделированная величина ЭПР-поглощения для $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при $\mathbf{H} \perp c$ и $f = 275$ ГГц с учётом усреднения по заполненным состояниям в импульсном пространстве в модели, учитывающей трёхмерную дисперсию возбуждений (3D, слева), в модели, учитывающей только дисперсию вдоль цепочек (1D, справа). Пунктирная кривая на обеих панелях показывает модельный вид спектра поглощения без учёта усреднения для параметров расщепления триплетных подуровней в минимуме спектра. Модельные кривые при 4 К и 1 К увеличены с указанным коэффициентом для наглядности. Нижний рисунок: Зависимость поля максимального поглощения от температуры в различных моделях для $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при $\mathbf{H} \perp c$ и $f = 275$ ГГц. Закрашенные символы — модель, учитывающая трёхмерный закон дисперсии; открытые символы — модель, учитывающая только дисперсию вдоль цепочек. Пунктирные прямые показывают значения резонансного поля, соответствующие параметрам триплетных подуровней в минимуме спектра без учёта усреднения.

вание по волновым векторам. Для каждого \mathbf{q} вычислялась эффективная константа анизотропии $D_{\mathbf{q}}$ и в рамках модели эффективной анизотропии вычислялись энергии спиновых подуровней и спиновые волновые функции. Для вычисления интенсивности переходов учитывался матричный элемент перехода и заселённость соответствующих подуровней в соответствии с бозевской статистикой. Так как длина волны мала и точная поляризация СВЧ излучения не может быть установлена, при расчёте все поляризации считались равновероятными (такой подход скорее всего завышает интенсивность “двухквантового перехода”). Форма линии для индивидуального перехода бралась в виде произведения лоренцевой линии с более широкой гауссовой линией

$$I(f, f_0, \delta f) = \frac{1}{\delta f} \times \frac{1}{1 + ((f - f_0)/\delta f)^2} \times \exp \left[- \left(\frac{f - f_0}{3 \delta f} \right)^2 \right] \quad (9.8)$$

“ширина” гауссовой линии $3\delta f$ выбрана произвольно для более быстрого зануления поглощения вдали от резонанса. Для сравнения с экспериментальными результатами (рис. 9.6) для СВЧ-частоты было принято значение $f_0 = 275$ ГГц, модельная ширина линии произвольно выбрана равной $\delta f = 10$ ГГц, такой выбор обеспечивает разумное качественное согласие смоделированных и экспериментально наблюдаемых спектров ЭПР.

При интегрировании по \mathbf{q} заведомо некорректно учитывать все волновые вектора вдоль цепочки, так как в рамках используемой модели полностью игнорируется вклад континуума возбуждений во втором минимуме спектра возбуждений халдейновской цепочки при $q_z = 0$. Интегрирование по продольной компоненте волнового вектора произвольно ограничено интервалом $q_z \in [\pi; 1.2\pi]$, для поперечных компонент волнового вектора учитывались все доступные волновые вектора. Такое произвольное ограничение пространства волновых векторов рассматривает возбуждения с энергией меньше примерно 10 мэВ, что достаточно для моделирования спектров при температурах $T < 20$ К. Наконец, отметим, что размах дисперсии в поперечном направлении (см. рис. 9.9) оказывается при рассматриваемых температурах сравним с температурой, и даже превосходящим её, поэтому необходимо учитывать трёхмерный закон дисперсии. В трёхмерном случае при усреднении увеличится статистический вес состояний с уменьшившейся эффективной константой анизотропии (см. рис. 9.10). Для сравнения моделирование проводилось для чисто одномерного и трёхмерного случаев.

Сравнение экспериментально измеренного спектра ЭПР-поглощения и результатов моделирования приведено на рисунке 9.11. Видно, что учёт усреднения по заполненным состояниям в импульсном пространстве действительно приводит к уменьшению наблюдаемого расщепления тонкой структуры. В модели, учитывающей только одномерную дисперсию, возникает существенное искажение на крыльях спектральных компонент. В более реалистичной модели, учитывающей трёхмерный закон дисперсии триплетных возбуждений визуально форма компонент поглощения искажена слабее, но (вследствие отмеченного роста статвеса состояний с заметным уменьшением эффективной константы анизотропии) расщепление между максимумами

поглощения уменьшается сильнее. При этом положение спектральной компоненты в поле около 40 кЭ, связанной с “двуихквантовым” переходом, зависит от учёта усреднения в импульсном пространстве и от используемой при этом модели слабее, что поддерживает придание данным для “двуихквантового” перехода большего веса при анализе частотно-полевых зависимостей в разделе 9.3.2.

Для анализа влияния изменения заселённости состояний в импульсном пространстве на наблюдаемые значения полей резонансного поглощения спектры магнитного резонанса были смоделированы для $\mathbf{H} \perp c$ и $f_0 = 275$ ГГц при различных температурах и определены* значения поля резонансного поглощения для всех компонент тонкой структуры (рис. 9.12).

На качественном уровне результаты моделирования спектров ЭПР-поглощения спин-щелевого парамагнетика с учётом зависимости параметров эффективной анизотропии триплетного возбуждений от волнового вектора показывают, что усреднение по заселённым состояниям в импульсном пространстве может заметно изменить величину наблюдаемого расщепления тонкой структуры. Эффект изменения видимого расщепления тонкой структуры из-за изменения заселённости триплетных подуровней гораздо сильнее проявляется для трёхмерного закона дисперсии триплетных возбуждений. Также можно отметить, что в рамках использованной модели при учёте трёхмерного закона дисперсии триплетных возбуждений расщепление компонент тонкой структуры начинает расти довольно резко при температуре около 6 К (рис. 9.12). Качественно похожее поведение (рост расщепления компонент тонкой структуры при низких температурах) наблюдалось в трёхмерном спин-щелевом парамагнетике $TlCuCl_3$ (рис. 5.13).

9.4 Выводы

Анализ данных по магнитно-резонансной спектроскопии и низкотемпературной намагниченности квазиодномерного халдейновского соединения $PbNi_2V_2O_8$ показал, что наблюдаемая анизотропия критического поля закрытия спиновой щели H_{c1} в этом соединении связана с расщеплением триплетных подуровней и может быть количественно точно описана в рамках гидродинамической модели. Анализ экспериментальных данных позволил уточнить величину расщепления тонкой структуры триплетных подуровней и уточнить оценку для параметров одноионной анизотропии.

Достаточно большие величины щели в спектре возбуждений и расщепления тонкой структуры позволяют в случае $PbNi_2V_2O_8$ провести рассмотрение влияния изменения заселённости триплетных состояний с температурой на форму наблюдаемого спектра ЭПР. Изменение поля резонансного поглощения при низких температурах качественно объясняется усреднением по

*Так как в случае учёта трёхмерного закона дисперсии численное интегрирование по импульсному пространству оказалось достаточно продолжительным, то для определения поля резонансного поглощения при различных температурах проводилось не полное моделирование спектра поглощения, а поиск локального экстремума поглощения при помощи стандартной процедуры поиска минимума. Моделирование проводилось в среде Octave.

заполненным состояниям в импульсном пространстве. Результаты численного моделирования показывают, что усреднение по заполненным состояниям импульсного пространства сильнее влияет на наблюдаемую форму спектра поглощения для трёхмерных спин-щелевых парамагнетиков.

Основные результаты опубликованы в [274] ([C10] из списка публикаций на стр. 11-12).

Глава 10

NTENP: димеризованная цепочка спинов $S = 1$

Соединение NTENP (химическая формула $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$) является примером димеризованной спиновой цепочки со спинами $S = 1$. В сравнении с другими спин-щелевыми параметиками NTENP интересен дополнительно тем, что в этом соединении при изменении магнитного поля возникает перекрытие ветвей одночастичных возбуждений с двухчастичными континуумами, приводящее к распаду возбуждений. Эта ситуация реализуется здесь благодаря удачному сочетанию обменных параметров и параметра одноионной анизотропии на ионах никеля.

В этой главе представлены результаты выполненного при участии автора исследования спиновой динамики в NTENP методом спектроскопии электронного магнитного резонанса. Экспериментально обнаружено несколько мод возбуждений, наблюдались внутри-триплетные и синглет-триплетные переходы, а также сигнал магнитного резонанса в упорядоченной фазе. Предложена модель учёта межцепочечных взаимодействий, объясняющая наблюдаемое расщепление некоторых спектральных компонент. В высокочастотных модах магнитного резонанса наблюдалось исчезновение резонансного поглощения, связанное с распадом одночастичных возбуждений в двухчастичный континуум.

10.1 Структура и свойства NTENP

Соединение $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$, сокращённо обозначаемое NTENP, кристаллизуется в триклинистую структуру [281], параметры кристаллической структуры приведены в Таблице 10.1, расположение атомов показано на рисунке 10.1, на элементарную ячейку приходится две формульные единицы. Ионы никеля формируют цепочки, вытянутые вдоль оси a кристалла, магнитные ионы находятся в октаэдрическом окружении ионов азота и кислорода, эти октаэдры связаны центром инверсии, поэтому g -тензор у всех ионов одинаков. Цепочки хорошо отделены

Таблица 10.1: Параметры кристаллической структуры NTENP ($\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$), по данным работы [281, 282]. Позиции водорода не указаны.

Группа симметрии:	P $\bar{1}$ (C_i^1 , No.2)		
a	10.747 Å		
b	9.413 Å		
c	8.789 Å		
α	95.52°		
β	108.98°		
γ	106.83°		
	x	y	z
Ni	0.2396	0.4877	0.0212
Окружение иона Ni			
N1	0.3173	0.7264	0.0700
N2	0.3278	0.4915	0.2789
N3	0.1898	0.2487	-0.0483
N4	0.1833	0.5050	-0.2275
Группа ClO_4			
Cl	0.7101	0.0733	0.2738
O1	0.6179	0.1600	0.2499
O2	0.8334	0.1561	0.2449
O3	0.6416	-0.0698	0.1598
O4	0.7492	0.0484	0.4387
Группа NO_2			
O6	-0.0056	0.3732	0.1081
O7/N6?	0.4761	0.4999	0.0523
O8	0.5552	0.5056	0.1836
N5/O5?	0.0385	0.4623	0.0328
Атомы углерода			
C1	0.3343	0.8214	0.2229
C2	0.4165	0.7749	0.3719
C3	0.3375	0.6226	0.3962
C4	0.2783	0.3507	0.3370
C5	0.2819	0.2122	0.2412
C6	0.1685	0.1534	0.0723
C7	0.0743	0.1719	-0.2094
C8	0.0997	0.2338	-0.3537
C9	0.0771	0.3827	-0.3667

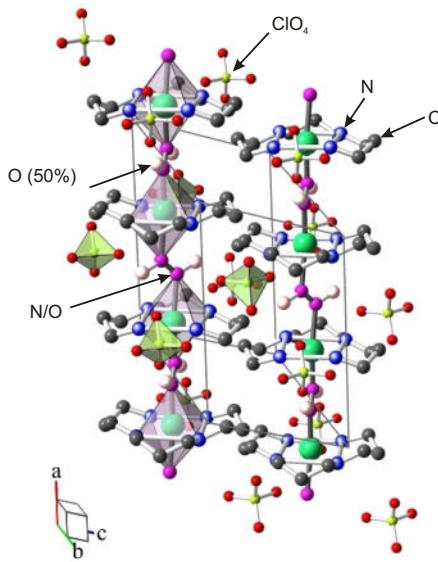


Рис. 10.1: Кристаллическая структура NTENP ($\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$), по [281]. Позиции водорода не показаны, для наглядности в одной из цепочек выделено октаэдрическое окружение магнитного иона Ni^{2+} и несколько тетраэдров ClO_4^- . Обеспечивающие связь вдоль цепочек группы NO_2 разупорядочены, симметрийно эквивалентные позиции кислорода с половинным заполнением отмечены как $\text{O}(50\%)$, пара связующих ионов азота и кислорода как N/O .

друг от друга углерод-водородной частью молекулы этого соединения и молекулярными анионами ClO_4^- . Связь вдоль цепочки происходит через группу NO_2 , в ориентации которой возможен беспорядок и три атома этой группы могут занимать четыре позиции (в обозначениях таблицы 10.1): $\text{O}6$ и $\text{O}7/\text{N}6$ и получаемые из них инверсией (или $\text{O}8$ и $\text{N}5/\text{O}5$ и получаемые из них инверсией для второй формульной единицы), позиции $\text{O}6$ и $\text{O}8$ оказываются заполненными на 50%. Расстояния между ионами никеля вдоль цепочки поочередно принимают значения 5.12\AA и 5.67\AA , что приводит к альтернированию значений обменных интегралов вдоль цепочки.

Искаженное октаэдрическое окружение иона никеля приводит к появлению одноионной анизотропии, из ориентации этого окружения можно ожидать, что главная ось анизотропии будет близка к оси a кристалла. Из-за структурного беспорядка в расположении связующих октаэдров групп NO_2 центра инверсии на связи $\text{Ni}-\text{N}/\text{O}-\text{O}/\text{N}-\text{Ni}$ в строгом смысле нет и возможно присутствие взаимодействия Дзялошинского-Мории со случайной величиной и направлением вектора Дзялошинского*.

Щелевой характер спектра элементарных возбуждений в NTENP подтверждается вымерзанием магнитной восприимчивости при низких температурах [39, 281, 287] и ростом низкотемпературной намагниченности выше первого критического поля, равного примерно 10 Тл [39] (рис. 10.2). На кривой намагничивания NTENP дополнительно наблюдается плато на уровне половины намагничивания насыщения, это плато характерно для димеризованных гейзенберг-

*Вопрос о конкретном распределении значений параметров взаимодействия Дзялошинского-Мории и ориентаций вектора Дзялошинского рассматриваться не будет.

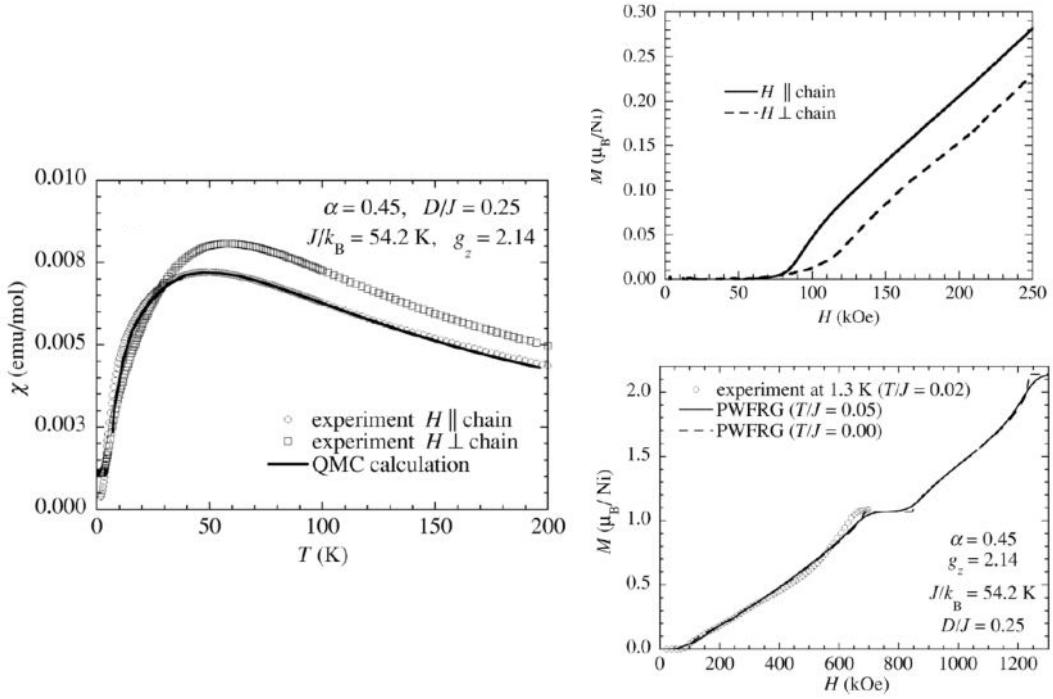


Рис. 10.2: Слева: зависимость магнитной восприимчивости в NTENP от температуры. Справа: кривые намагничивания в NTENP, экспериментальные данные получены при $T = 1.3$ К. Из работы [39].

говских цепочек спинов $S = 1$ [288].*

Дисперсия возбуждений вдоль цепочек и расщепление подуровней в магнитном поле непосредственно наблюдалось в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [283, 284, 289] 10.3. Эти опыты показывают заметное расщепление спиновых подуровней низлежащих триплетных возбуждений: энергии спиновых подуровней в минимуме спектра в нулевом поле равны (2.0 ± 0.1) мэВ, (0.97 ± 0.02) мэВ и (1.13 ± 0.02) мэВ [284]. Минимум спектра возбуждений наблюдается при $k = 0$.

Микроскопический гамильтониан спиновой цепочки в NTENP с учётом только главной осевой анизотропии может быть записан в виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = J(1 - \delta) \sum \hat{\mathbf{S}}_{2j} \hat{\mathbf{S}}_{2j+1} + J(1 + \delta) \sum \hat{\mathbf{S}}_{2j+1} \hat{\mathbf{S}}_{2j+2} + D \sum \hat{S}_z^2 \quad (10.1)$$

параметры этого гамильтониана определённые по кривым намагничивания (с пересчётом в обозначения уравнения (10.1)) [287] $J = 39$ К, $\delta = 0.38$ и $D/J = 0.25$, анализ дисперсионных кривых [283] даёт близкие значения $J = 3.4$ мэВ = 35 К, $\delta \simeq 0.3$ и $D/J \simeq 0.1$. Межцепочечное

*Происхождение этого плато можно понять в модели изолированного антиферромагнитного димера из спинов 1. В нулевом поле энергия основного состояния $S = 0$ равна нулю, энергия триплетного состояния $S = 1$ равна $2J$, энергия состояния с $S = 2$ равна $6J$. Легко увидеть, что при $T = 0$ в поле $B_{c1} = 2J/(g\mu_B)$ основным состоянием станет состояние с $S_z = 1$, которое таковым и останется (с намагнченностью $M_{sat}/2$) вплоть до поля насыщения $B_{c2} = 4J/(g\mu_B)$. При учёте междимерного взаимодействия это плато приобретает конечную ширину.

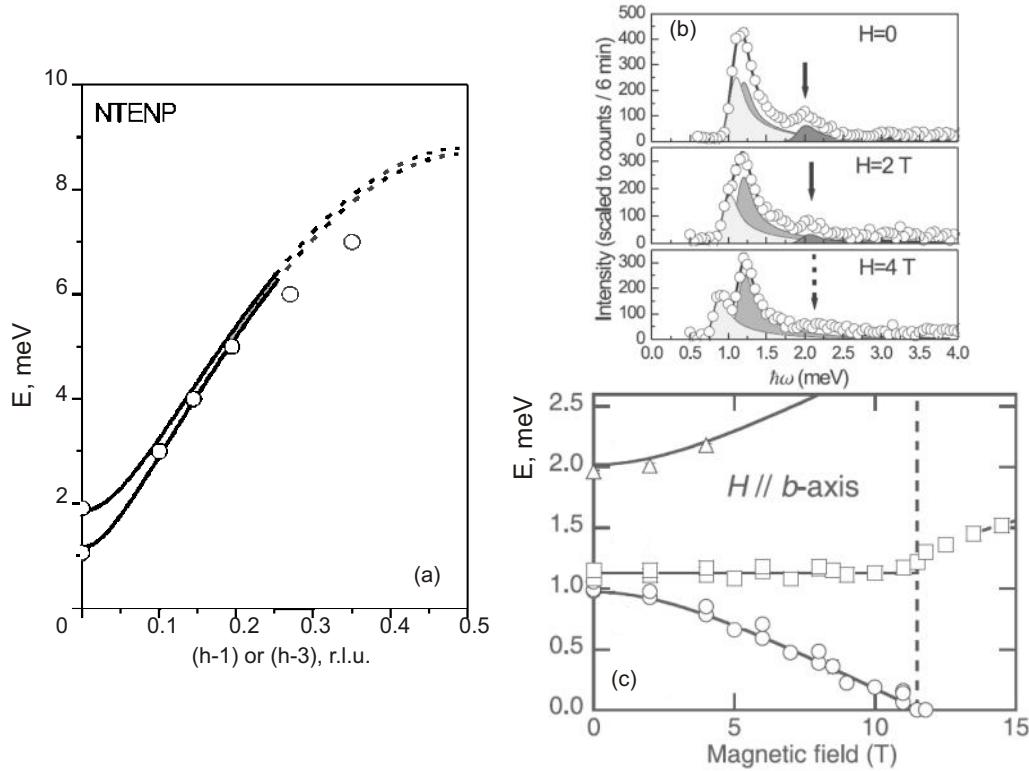


Рис. 10.3: (а) Измеренная в нулевом поле дисперсионная кривая магнитных возбуждений в NTENP (символы). Кривые показывают модельные спектры с учётом одноионной анизотропии. Из работы [283]. (б) Сравнение профилей неупругого рассеяния нейтронов в минимуме спектра в различных магнитных полях, демонстрирующая исчезновение верхней ветви спектра. Из работы [284]. (с) Зависимость энергии спиновых подуровней в NTENP от магнитного поля в минимуме спектра для $\mathbf{H} \parallel b$. Из работы [284].

обменное взаимодействие оценивается по наблюдаемым следам дисперсии в поперечном направлении как $J' \sim 0.01$ мэВ [283].

Выше критического поля закрытия спиновой щели H_{c1} , равного 90...120 кЭ в зависимости от ориентации приложенного поля, при низких температурах в NTENP наблюдалось формирование индуцированного полем антиферромагнитного порядка. Установление магнитного порядка подтверждается наблюдением магнитных брэгговских пиков в опытах по нейтронному рассеянию, а также лямбда-аномалиями на кривых температурной зависимости теплоёмкости в магнитном поле [285, 286] (рис. 10.4).

Необычной особенностью спектра элементарных возбуждений в NTENP, отмеченной в [284], является наблюдаемое, начиная с поля 2-3 Тл, увеличение ширины пика неупругого рассеяния нейтронов, связанного с верхней ветвью возбуждений (см. рис. 10.3). При дальнейшем увеличении приложенного магнитного поля верхняя ветвь триплетных возбуждений становится полностью не наблюдаемой в полях выше примерно 6 Тл. Такое уширение одной из ветвей спектра (то есть, уменьшение времени жизни соответствующих одночастичных возбуждений) объясняется тем, что в NTENP энергия верхнего триплетного подуровня оказывается близка к удвоенной

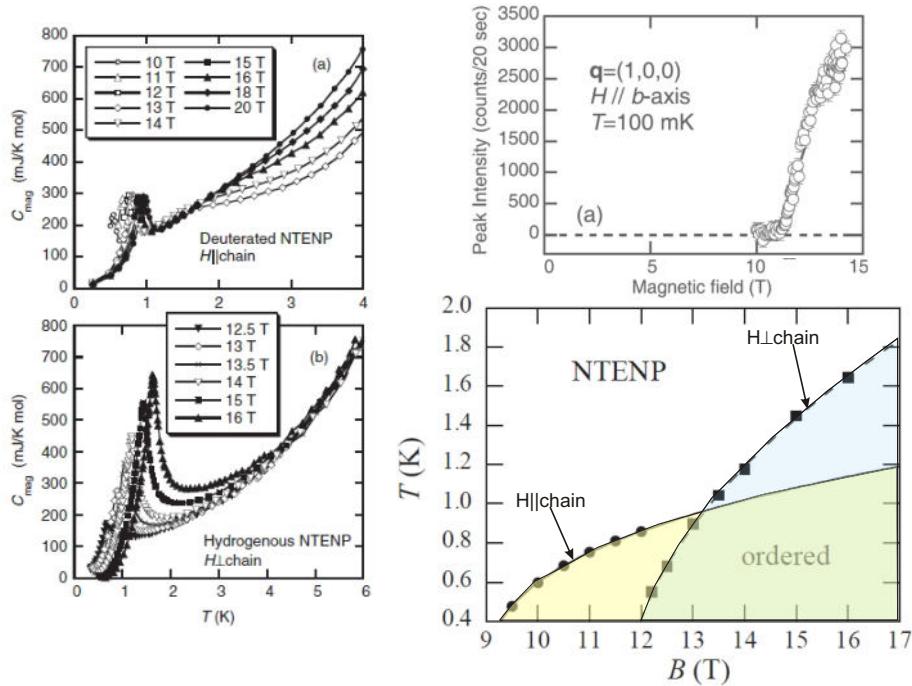


Рис. 10.4: Слева: температурные зависимости магнитного вклада в теплоёмкость NTENP в различных магнитных полях. Из работы [285]. Справа вверху: зависимость интенсивности магнитного брэгговского пика от приложенного поля. Из работы [284]. Справа внизу: граница фазы индуцированного полем антиферромагнитного порядка в NTENP по результатам измерения теплоёмкости. Заливкой показана область существования упорядоченной фазы. На основе рисунка из работы [286].

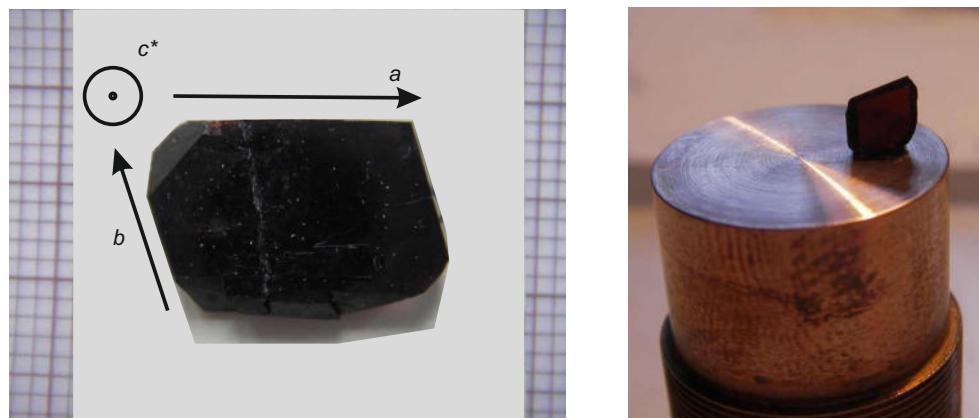


Рис. 10.5: Слева: фотография образца NTENP и его естественная огранка. Справа: монтаж фрагмента образца NTENP на съемное дно цилиндрического резонатора для измерений при $\mathbf{H} \parallel a$.

энергии нижнего подуровня и, следовательно, к нижней границе двухчастичного континуума возбуждений, порождаемого нижней ветвью. При подстройке энергии этих подуровней магнитным полем возможно пересечение верхней ветви возбуждений с порождаемым нижней ветвью двухчастичным континуумом, что приводит к распаду возбуждений верхней ветви.

10.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов

Образцы частично дейтерированного NTENP для исследования методом спектроскопии магнитного резонанса были предоставлены проф. А.Желудевым, эти образцы относятся к той же серии, что и образцы использованные в работе [283] для исследований методом неупругого рассеяния нейтронов. Образец имеет чётко выраженную естественную огранку с развитой плоскостью, нормальной к направлению c^* и сторонами, параллельными осям a и b триклинического кристалла (рис. 10.5). Такая форма образца делала удобным монтаж в трёх взаимно перпендикулярных ориентациях относительно магнитного поля: $\mathbf{H} \parallel a$, $\mathbf{H} \parallel c^*$ и $\mathbf{H} \perp a, c^*$. Образцы были стабильными при атмосферных условиях и не требовали специальных предосторожностей для монтажа или хранения.

Измерения проводились в криостатах с откачкой паров гелия-4 и криостатах с откачкой паров гелия-3. Часть измерений в криостате с откачкой паров гелия-4 проводилась на частотах СВЧ от 160 до 250 ГГц. Низкотемпературный эксперимент при $T < 1$ К проводился с целью изучения изменения спектров резонансного поглощения при переходе в антиферромагнитно-упорядоченную фазу, поэтому здесь измерения проводились только при $\mathbf{H} \parallel a$ (поле приложено вдоль цепочек), так как в других ориентациях область существования антиферромагнитной фазы оказывается практически недоступна для имеющегося спектрометра (см. фазовую диаграмму на рис. 10.4)

10.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

10.3.1 Наблюдаемые моды магнитного резонанса в NTENP

Эволюция формы линии резонансного поглощения в NTENP с температурой показана на рисунках 10.6, 10.8. При высоких температурах (от 1.8 К и выше) наблюдается линия поглощения, положение которой сильно зависит от ориентации приложенного поля. Интенсивность этой линии растёт при нагреве от 1.8 К до 10 К, что позволяет связать её с сигналом поглощения от термоактивированных триплетных возбуждений. Вблизи обычного поля магнитного резонанса для парамагнетика с $g \approx 2$ не наблюдается следов резонансного поглощения, что говорит о высоком качестве образца и об отсутствии в кристаллах NTENP заметного количества магнитных

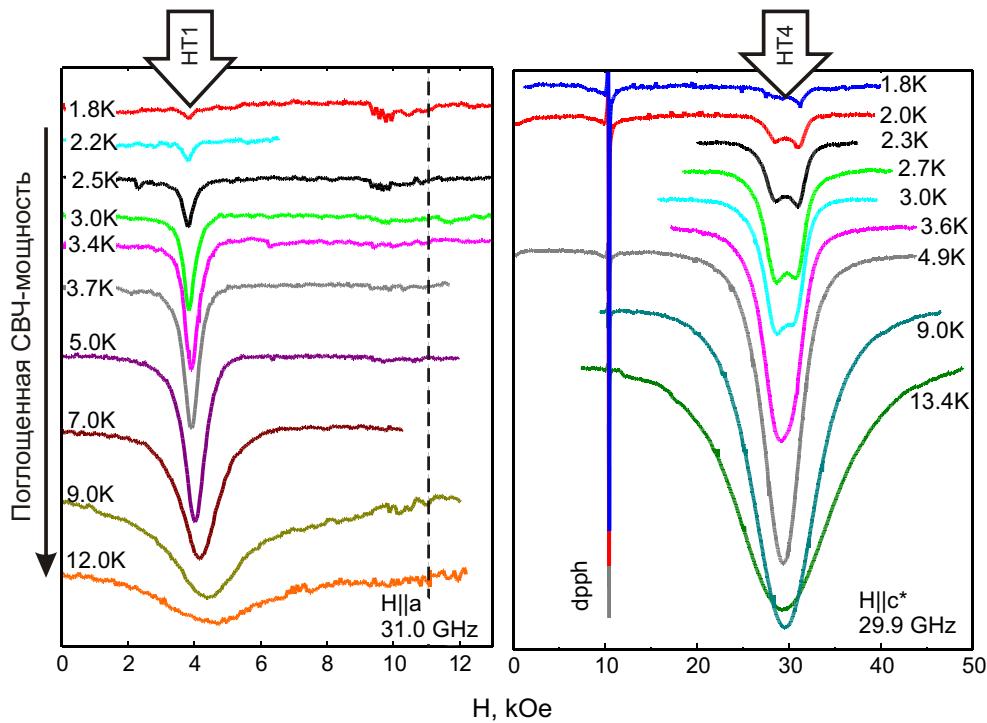


Рис. 10.6: Пример температурной эволюции спектров резонансного поглощения в NTENP при температурах выше 1.8 К для $\mathbf{H} \parallel a$ (слева) и $\mathbf{H} \parallel c^*$ (справа). Вертикальная пунктирная линия на левой панели отмечает положение поля резонансного поглощения, соответствующего $g = 2.00$, узкая компонента поглощения в поле около 10 кЭ на правом рисунке — метка ДФПГ ($g = 2.00$). Наблюдаемые на рисунке моды магнитного резонанса, демонстрирующие термоактивационное поведение, соответствуют модам “HT1” и “HT4”.

дефектов.

При $\mathbf{H} \parallel a$ удалось про наблюдать высокочастотные переходы между под уровнями термоактивированных возбуждений на частотах выше 150 ГГц (рис. 10.9). В ориентациях поля $\mathbf{H} \perp a$ высокочастотные измерения не проводились. При температурах ниже примерно 4 К для $\mathbf{H} \perp a$ наблюдается небольшое расщепление спектра поглощения на две компоненты примерно равной интенсивности (см. также рис. 10.9). За исключением этого небольшого расщепления спектра поглощения поле резонансного поглощения остаётся практически постоянным при охлаждении ниже 4 К. Поэтому в дальнейшем для построения частотно-полевой диаграммы для ЭПР термоактивированных возбуждений и анализа параметров эффективной анизотропии будут использоваться полученные при температуре 4.2 К данные.

Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР термически активированных возбуждений в NTENP показана на рисунке 10.7. Интенсивность поглощения во всём интервале температур от 1.8 до 15 К может быть описана активационным законом $I \propto \exp(-\Delta/T)$ с щелью $\Delta = (7 \pm 0.5)$ К либо активационным законом с учётом одномерной дисперсии возбуждений $I \propto \exp(-\Delta/T)/\sqrt{T}$ с щелью $\Delta = (10 \pm 1)$ К.* Найденное значение энергии активации

* При низких температурах на правой панели рис. 10.7 видно небольшое различие наклонов зависимостей

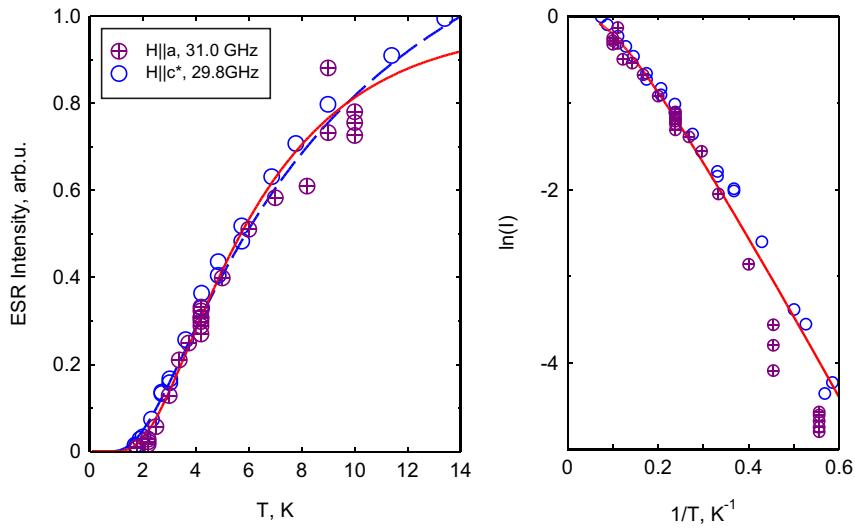


Рис. 10.7: Зависимость нормированной интенсивности поглощения от температуры для NTENP при $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c^*$. Данные для интенсивности отнормированы так, что данные для различных ориентаций поля совпадают при $T > 10$ К и $I = 1$ при $T = 14$ К. Символы — экспериментальные данные. Сплошная кривая на левой панели — активационный закон с учётом одномерной дисперсии возбуждений $I \propto \exp(-\Delta/T)/\sqrt{T}$ с $\Delta = 10.2$ К, пунктирная кривая на левой панели — активационный закон $I \propto \exp(-\Delta/T)$ с $\Delta = 7.1$ К. Сплошная кривая на правой панели — активационный закон с учётом одномерной дисперсии возбуждений с $\Delta = 10.2$ К

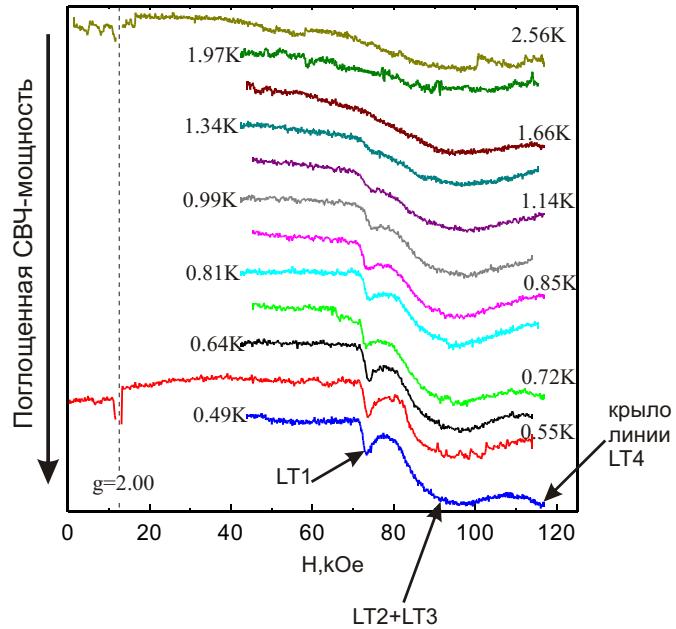


Рис. 10.8: Пример температурной эволюции спектров резонансного поглощения в NTENP при охлаждении ниже 1 К. Вертикальная пунктирная линия на левой панели отмечает положение поля резонансного поглощения, соответствующего $g = 2.00$. $f = 35.3$ ГГц, $\mathbf{H} \parallel a$. Наблюдаемые на рисунке моды низкотемпературного магнитного резонанса соответствуют модам синглет-триплетных переходов “LT1” и “LT2” и модам антиферромагнитного резонанса “LT3” (слилась с модой “LT2”) и “LT4” (в доступных полях видно только крыло линии).

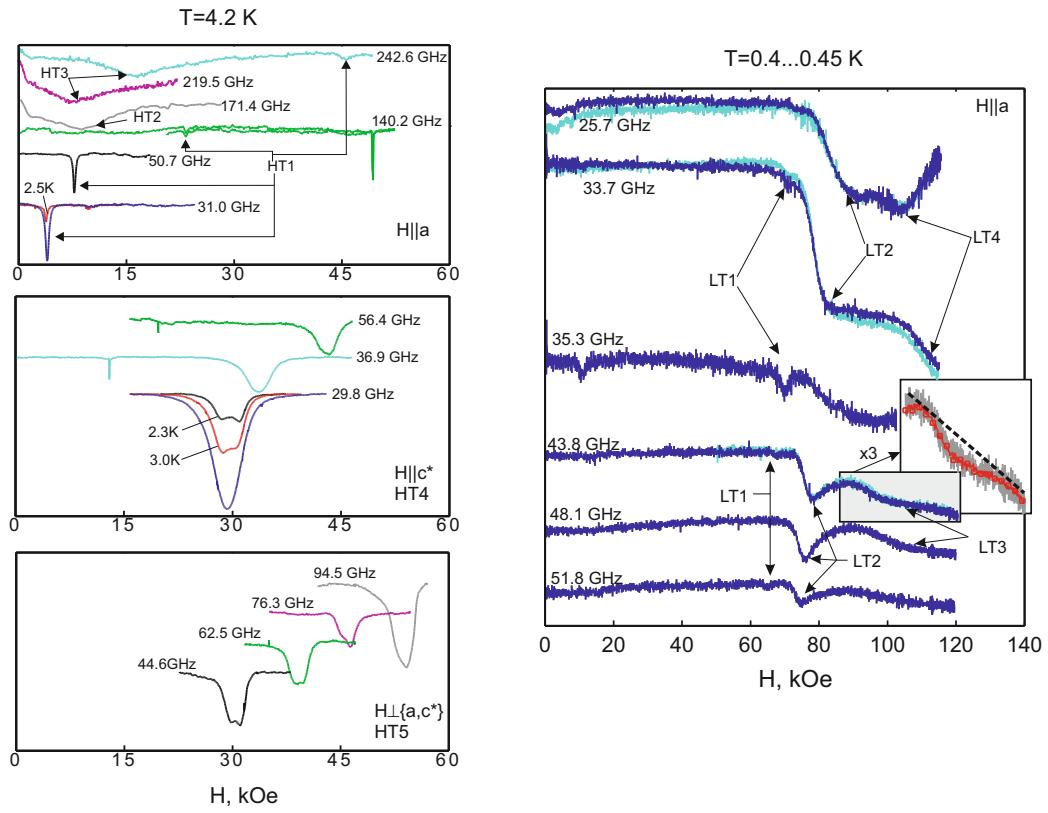


Рис. 10.9: Сравнение линий поглощения в NTENP на разных частотах. Левый столбец: при температуре 4.2 К, если не указано иначе, для всех трёх выбранных ориентаций поля относительно образца. Правый столбец: при минимальной температуре криостата откачки паров гелия-3. Наблюдаемые компоненты поглощения обозначены “HT1”...“HT5” для термоактивированных линий поглощения и “LT1”...“LT4” для низкотемпературных линий поглощения.

для триплетных возбуждений близко к известной из других опытов величине щели в спектре возбуждений NTENP $\Delta \simeq 1.0 \text{ мэВ}$.

При охлаждении ниже 1 К сигнал поглощения, связанный с термоактивированными триплетными возбуждениями вымерзает и не наблюдается. При этом появляются новые компоненты резонансного поглощения в больших полях, близких к первому критическому полю (для $\mathbf{H} \parallel a$ при $T = 0.45 \text{ K}$ $H_{c1} \approx 95 \text{ кЭ}$). Эти компоненты интерпретируются как синглет-триплетный переход (при $H < H_{c1}$) и антиферромагнитный резонанс в индуцированной полем упорядоченной фазе (при $H > H_{c1}$). При внимательном рассмотрении для каждой из компонент низкотемпературного спектра поглощения также наблюдается расщепление на две линии существенно разной интенсивности (рис. 10.9), величина расщепления между этими линиями заметно превосходит расщепление высокотемпературных спектров поглощения.

логарифма интенсивности от обратной температуры для $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c^*$. Такое различие ожидаемо: при $\mathbf{H} \parallel a$ поглощение наблюдается в поле 4 кЭ, много меньшим критического поля закрытия щели, а при $\mathbf{H} \parallel c^*$ поглощение наблюдается в поле 30 кЭ, составляющим примерно 25% от поля насыщения (рис. 10.6), и, соответственно, энергия нижнего триплетного подуровня будет меньше. Однако полученные данные не позволяют достоверно провести численный анализ этого различия.

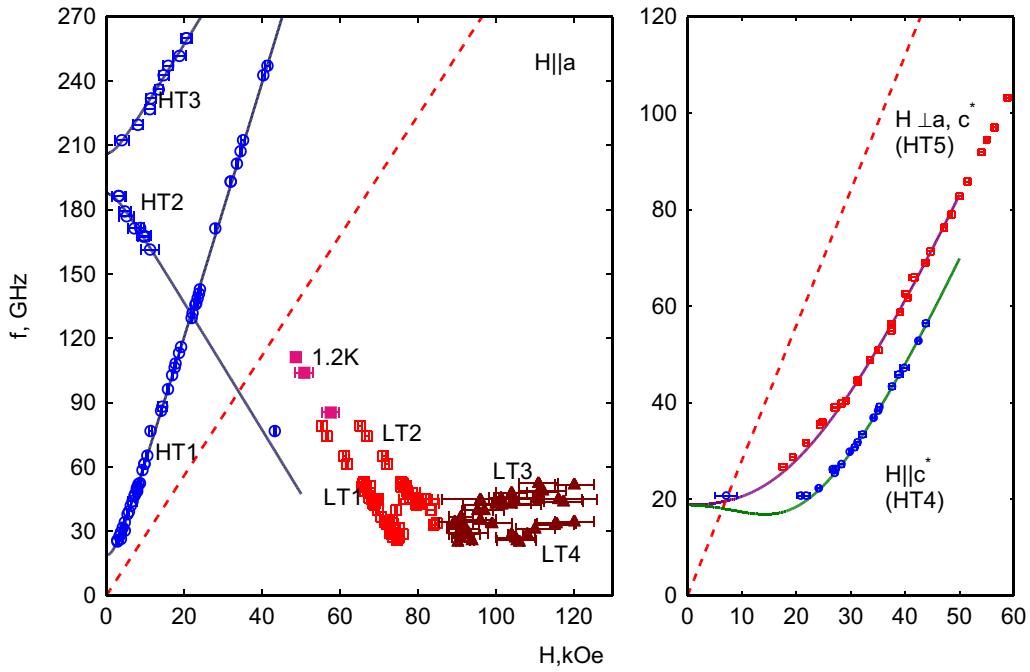


Рис. 10.10: Частотно-полевая диаграмма для электронного спинового резонанса в NTENP. Обозначение различных резонансных мод соответствует рис. 10.9. Резонансные поля для термоактивированных резонансных мод “HT1”...“HT5” (кружки на левой панели и все данные на правой панели) определены при температуре 4.2 К. Резонансные поля для низкотемпературных резонансных мод “LT1”...“LT4” (открытые квадраты и треугольники на левой панели) определены при температуре 0.45...0.50 К. Дополнительно показаны (закрашенные квадраты на левой панели) резонансные поля наблюдавшихся при $T = 1.2$ К синглет-триплетных переходов. Пунктирные прямые соответствуют частотно-полевым диаграммам для парамагнитного резонанса с $g = 2.00$. Сплошные кривые — модель эффективной анизотропии, см. раздел 10.3.2.

Для удобства дальнейшего описания наблюдаемые моды магнитного резонанса обозначены НТ1...5 для “высокотемпературных” компонент поглощения, связанных с ЭПР термоактивированных возбуждений (НТ1...3 наблюдаются при $\mathbf{H} \parallel a$, НТ4,5 наблюдаются при $\mathbf{H} \perp a$, наблюдаемое расщепление при этих обозначениях не учитывается), и LT1...4 для “низкотемпературных” компонент поглощения (низкотемпературные спектры измерены при $\mathbf{H} \parallel a$, компоненты LT1,2 наблюдаются ниже первого критического поля, а компоненты LT3,4 выше первого критического поля). Компоненты LT2 и LT4 имеют заметно большую интенсивность по сравнению с компонентами LT1 и LT3.

Полученные в экспериментах на разных частотах значения полей резонансного поглощения представлены в виде частотно-полевой диаграммы на рисунке 10.10. Отметим здесь несколько качественных особенностей. Высокотемпературная мода НТ1 имеет характерный наклон, примерно вдвое превышающий наклон частотно-полевой диаграммы для парамагнитного резонанса с $g = 2.00$. Такое поведение характерно для “двуихквантового” перехода между подуровнями $S_z = \pm 1$. Для низкотемпературных мод частотно-полевые диаграммы соответствуют типично-

му поведению для синглет-триплетного перехода для мод LT1,2, которые смещаются в сторону больших полей при уменьшении частоты, и типичному поведению для антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем фазе для мод LT3,4, которые смещаются в сторону больших полей при увеличении частоты.

10.3.2 Определение параметров эффективной анизотропии для триплетных возбуждений в NTENP

Частотно-полевая диаграмма для связанных с ЭПР термоактивированных триплетных возбуждений мод магнитного резонанса HT1...HT5 (рис. 10.10) соответствует ожидаемой для спина $S = 1$ в кристаллическом поле (за исключением небольшого расщепления мод HT4 и HT5, которое будет анализироваться отдельно). Большое различие частот магнитного резонанса в нулевом поле для мод HT1, HT4, HT5 и мод HT2, HT3 при $\mathbf{H} \parallel a$ указывает на то, что помимо большой главной константы анизотропии, определяющей частоты мод HT2 и HT3, присутствует небольшая анизотропия в плоскости, перпендикулярной к главной оси, определяющая частоту в нулевом поле для мод HT1, HT4, HT5. Не чисто одноосный характер расщепления триплетных подуровней наблюдался в опытах по неупругому рассеянию нейтронов как различие энергии всех трёх подуровней в нулевом поле [289] (рис. 10.3). Мода HT1 имеет примерно вдвое больший наклон зависимости $f(H)$ и соответствует “двуихватовому” переходу. Для спина $S = 1$ такая мода магнитного резонанса с малой частотой в нулевом поле должна наблюдаться при поле приложенном вдоль главной оси анизотропии (см., например, [132]). Таким образом, даже качественный анализ показывает присутствие расщепления триплетных подуровней в нулевом поле на величину около 200 ГГц, а также случайную для триклинической симметрии кристалла NTENP близость главной оси симметрии к кристаллографической оси a . Большая величина расщепления триплетных подуровней не позволяет по данным ЭПР эксперимента независимо определить легкоосный или легкоплоскостной характер эффективной анизотропии для триплетных возбуждений, мы воспользуемся определённым в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [283, 284] расположением триплетных подуровней в нулевом поле (рис. 10.3), соответствующим легкоосной эффективной анизотропии для триплетных возбуждений (дублет с $S_z = \pm 1$) имеет меньшую энергию.

В кристаллической структуре NTENP ион никеля находится в искаженном октаэдрическом окружении, главная ось октаэдра направлена близко к оси a кристалла* (см. рис. 10.1). Триклиническая симметрия, вообще говоря, не привязывает оси анизотропии к осям кристалла. В отсутствие угловых зависимостей поля резонансного поглощения уточнение положения главной оси анизотропии будет являться превышением точности. Поэтому для анализа эффективной анизотропии примем, что главная ось анизотропии Z направлена вдоль оси a кристалла, а ось

*Угол между осью a и прямой, соединяющей апикальные позиции октаэдра равен 4.3°.

X составляет угол φ с осью c^* . С учётом близости главной оси октаэдра к оси a кристалла также будем считать при анализе, что g -тензор NTENP осевой с главной осью, совпадающей с осью a .

В модели эффективной анизотропии (см. 1.3.3) гамильтониан триплетных возбуждений может быть записан в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{tr} = \Delta + D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B \mathbf{H}\tilde{g}\hat{\mathbf{S}} \quad (10.2)$$

и энергии подуровней в нулевом поле равны Δ и $\Delta + D \pm E$.

Определяемые из подгонки частотно-полевых зависимостей магнитного резонанса (рис. 10.10) параметры равны: $D = -(197 \pm 5)$ ГГц, $E = (9 \pm 2)$ ГГц, $\varphi = (33 \pm 5)^\circ$, $g_{\mathbf{H}||a} = (2.13 \pm 0.06)$ и $g_{\mathbf{H}\perp a} = (2.04 \pm 0.10)$. Знак главной константы эффективной анизотропии соответствует легкоосной анизотропии и выбран в соответствии с результатами опытов по неупругому рассеянию нейтронов [283, 284], направление отсчёта угла φ по измерениям с взаимно перпендикулярными ориентациями приложенного поля не может быть однозначно определено.

Полученные значения g -фактора хорошо согласуются с известными значениями: со значением 2.14, используемым для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости при $\mathbf{H}||a$ [287]; значениями g -фактора для дефектов, образующихся при замещении иона никеля немагнитным ионом цинка: 2.17 и 2.13 для $\mathbf{H}||a$ и $\mathbf{H} \perp a$ [287, 290, 291] и значением 2.09, определяемым по полевой зависимости триплетных подуровней в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [284].

Определённые из параметров спектра ЭПР константы анизотропии соответствуют (см. (1.16)) расстоянию между спиновыми подуровнями в нулевом поле (18 ± 4) ГГц между двумя нижними подуровнями и (206 ± 7) ГГц между нижним и верхним. Эти результаты уточняют результаты опытов по неупругому рассеянию нейтронов [284], согласно которым расщепления подуровней равны (0.16 ± 0.04) мэВ ((39 ± 8) ГГц) и (1.0 ± 0.1) мэВ ((240 ± 20) ГГц), соответственно.

Можно также отметить, что в работах [287, 290, 291] в разбавленном цинком NTENP наблюдалось появление дефектов со спином $S = 1$, интерпретируемых как несвязанные с окружением спины ионов никеля. Константа анизотропии для этих дефектов оказалась равна $D_{def} = +110$ ГГц, то есть отличается знаком от эффективной константы анизотропии для триплетных возбуждений.

10.3.3 Релаксация спиновой прецессии в NTENP

Расщепление триплетных подуровней в NTENP оказывается большим, так что в исследованном интервале температур не наблюдается формирование обменно-суженой линии. Таким образом, для анализа релаксационных процессов в NTENP доступен только низкотемпературный режим

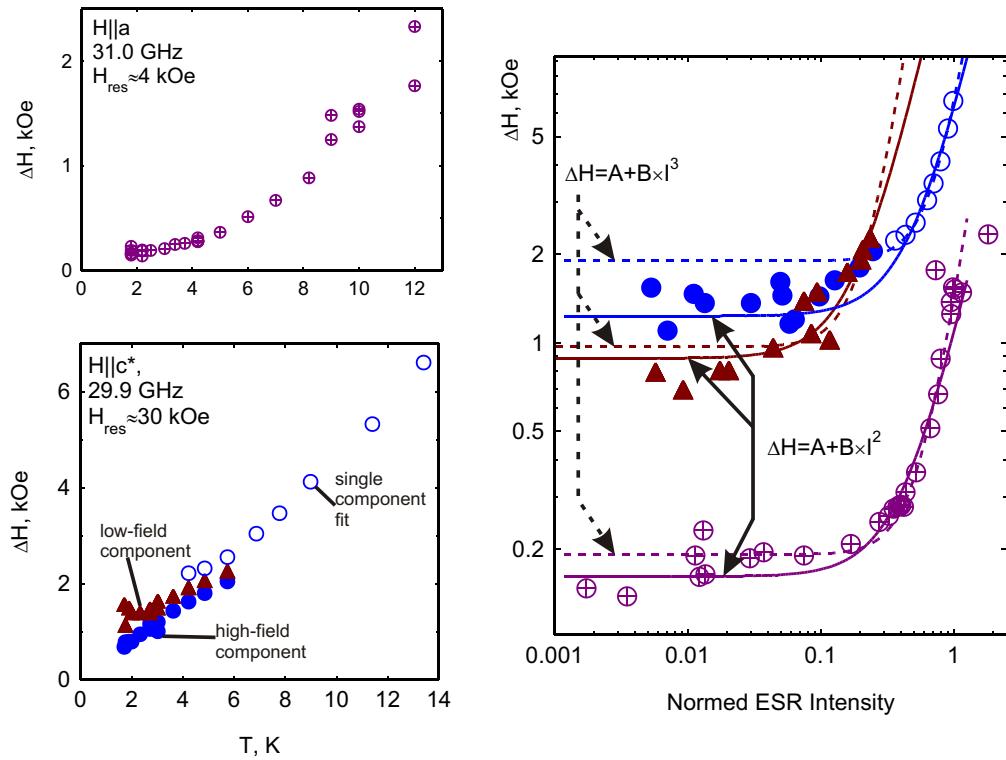


Рис. 10.11: Слева: зависимости полуширины линии ЭПР от температуры для NTENP при $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c^*$, для $\mathbf{H} \parallel c^*$ при температурах ниже 6 К представлены значения полуширины линии для обеих расщепившихся компонент линии. Справа: зависимости полуширины линии ЭПР от интенсивности сигнала резонансного поглощения, для $\mathbf{H} \parallel c^*$ при низких температурах эти зависимости построены для обеих расщепившихся компонент. Однаковые символы на правой и левых панелях обозначают одинаковые компоненты поглощения. Сплошные линии — подгонка соответствующими законом $\Delta H = A + B \times I^2$, пунктирные кривые — законом $\Delta H = A + B \times I^3$.

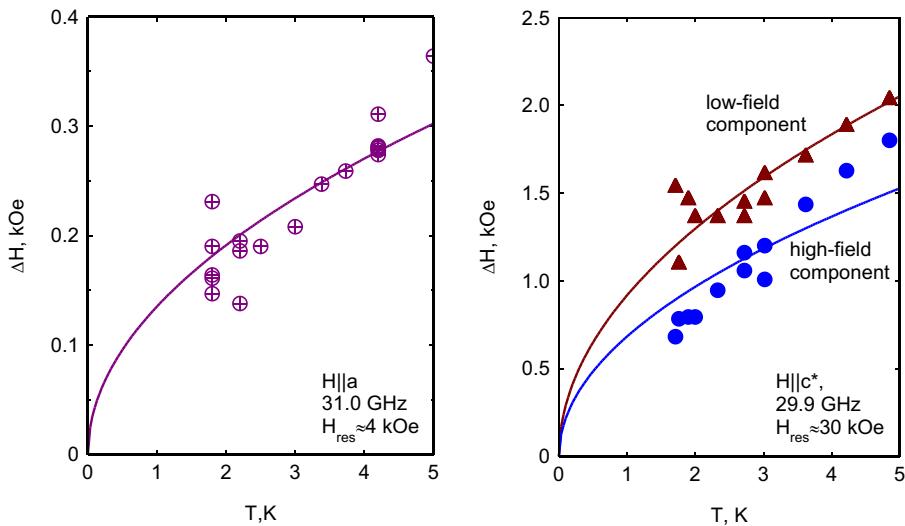


Рис. 10.12: Низкотемпературная часть зависимости полуширины линии ЭПР от температуры NTENP при $\mathbf{H} \parallel a$ и $\mathbf{H} \parallel c^*$. Символы — экспериментальные данные, кривые — подгонка законом $\Delta H \propto \sqrt{T}$ по уравнению (10.5).

с полностью разрешённой тонкой структурой спектра ЭПР триплетных возбуждений.

При понижении температуры ширина линии магнитного резонанса термоактивированных возбуждений заметно уменьшается от нескольких килоэрстед при 12 К до сотен эрстед при 2 К (рисунок 10.11). Для проверки связи температурной зависимости ширины линии с взаимодействием триплетных возбуждений друг с другом построена зависимость ширины линии от интенсивности резонансного поглощения* (рисунок 10.11).

Характерной особенностью графика $\Delta H(I)$, отличающей случай НТЕНР от других спинщелевых парамагнетиков, является стремление к постоянной (но зависящей от ориентации приложенного поля) величине ширины линии при малых интенсивностях сигнала магнитного резонанса. Наличие предельной ненулевой низкотемпературной ширины линии магнитного резонанса для триплетных возбуждений означает, что существует не зависящий от концентрации возбуждений механизм релаксации. Возможной причиной существования такого канала релаксации является структурный беспорядок в ориентации NO_2 групп во внутренепочечных связях, ограничивающий длину пробега даже для одиночного возбуждения.

Эту длину пробега можно оценить следующим образом: наблюдаемая низкотемпературная ширина линии (средняя, для оценки, см. рис. 10.11) примерно равна 0.5 кЭ или 1.4 ГГц в единицах частоты, что соответствует времени жизни возбуждения $\tau \simeq \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \simeq 10^{-10}$ сек. Дисперсионная кривая вблизи минимума описывается “релятивистским” законом

$$\hbar\omega = \sqrt{\Delta^2 + v^2 \sin^2(qa)} \approx \Delta + \frac{1}{2} \frac{v^2 a^2}{\Delta} q^2 \quad (10.3)$$

с параметрами $\Delta \approx 1$ мэВ и $v = 8.6$ мэВ [283]. При температуре меньше 2...3 К, когда наблюдается выход в этот режим релаксации, заселен только низ спектра возбуждений в полосе шириной порядка ($k_B T$) по энергии. Характерный волновой вектор таких активированных возбуждений $q \sim \frac{\sqrt{k_B T \Delta}}{av}$, а их групповая скорость

$$V_{gr} = \frac{\partial\omega}{\partial k} \approx 2ka^2 v^2 \hbar \Delta \sim \sqrt{\frac{k_B T}{\Delta}} \frac{av}{\hbar} \simeq 4 \text{ км/с} \quad (10.4)$$

это даёт длину пробега $\lambda \sim \tau V_{gr} \sim 0.4$ мкм (порядка тысячи межатомных расстояний).

Сделанная выше оценка групповой скорости зависит от температуры $V_{gr} \propto \sqrt{T}$. Если принять, что именно длина пробега λ является постоянной величиной при низких температурах[†], то это должно привести к температурной зависимости времени пробега и ширины линии:

* Для случая $\mathbf{H} \parallel c^*$, когда ниже 6 К наблюдается заметное расщепление линии поглощения, такие зависимости построены для каждой из расщеплённых компонент.

[†] Обычно длину пробега можно связать с сечением рассеяния σ и концентрацией рассеивающих центров n : $\lambda \simeq 1/(n\sigma)$. Сечение рассеяния определяется вносимым структурным беспорядком эффективным рассеивающим потенциалом, концентрация центров постоянна — таким образом длина пробега в таком приближении должна быть постоянна.

$$\Delta H \propto 1/\tau \propto \sqrt{T} \quad (10.5)$$

Низкотемпературная температурная зависимость ширины линии (рис. 10.12) соответствует описываемой уравнением (10.5) модели, однако такое согласие может оказаться случайным: надежной проверкой модели было бы наблюдение температурной зависимости ширины линии ЭПР триплетных возбуждений ниже 1 К, когда модельная корневая зависимость предсказывает сильное изменение ширины линии (см. кривые на рис. 10.12), однако быстрое вымерзание интенсивности сигнала ЭПР триплетных возбуждений ниже 2 К не позволяет получить эти данные. При этом на построенном в логарифмических координатах графике $\Delta H(I)$ (правая панель на рис. 10.11) гораздо более сильная экспоненциальная зависимость интенсивности резонансного поглощения от температуры приводит к тому, что с точностью эксперимента в этих координатах наблюдается постоянная низкотемпературная ширина линии: при изменении температуры от 1.5 К до 4 К ширина линии в описанной модели увеличилась бы всего в $\sqrt{4/1.5} \approx 1.6$ раза, в то время как интенсивность поглощения $I \propto e^{-\Delta/T}/\sqrt{T}$ увеличилась бы в 40 раз.

При нагреве выше примерно 5 К начинается более быстрый рост ширины линии, вероятно связанный со вкладом триплет-триплетного взаимодействия в процессы спиновой релаксации. Связь ширины линии ЭПР с интенсивностью поглощения можно описать эмпирическим законом

$$\Delta H = A + B \times I^n \quad (10.6)$$

с $n = 2, 3$ (рис. 10.11). Оба закона приемлемо описывают экспериментальные данные, но вариант с $n = 2$ выглядит предпочтительнее, так как не завышает предельное значение ширины линии при низких интенсивностях сигнала поглощения. Таким образом, при повышении температуры наибольший вклад в процессы релаксации спиновой прецессии в NTENP, скорее всего, вносят процессы с одновременным столкновением трёх квазичастиц.

10.3.4 Синглет-триплетные переходы и антиферромагнитный резонанс

Частотно-полевые зависимости магнитного резонанса в NTENP для синглет-триплетных переходов и антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе при $\mathbf{H} \parallel a$ и измеренные в опытах по неупругому рассеянию нейтронов полевые зависимости энергии триплетных подуровней при $\mathbf{H} \parallel b$ показаны на рисунке 10.13. Для связанных с синглет-триплетными переходами мод LT1 и LT2 резонансные частоты могут быть описаны линейной зависимостью $f = \tilde{\Delta} - \tilde{g}\mu_B H$ с параметрами, приведёнными в таблице ниже:

	LT1	LT2
$\tilde{\Delta}$	(235 ± 15) ГГц	(250 ± 20) ГГц
\tilde{g}	(2.00 ± 0.15)	(1.90 ± 0.15)

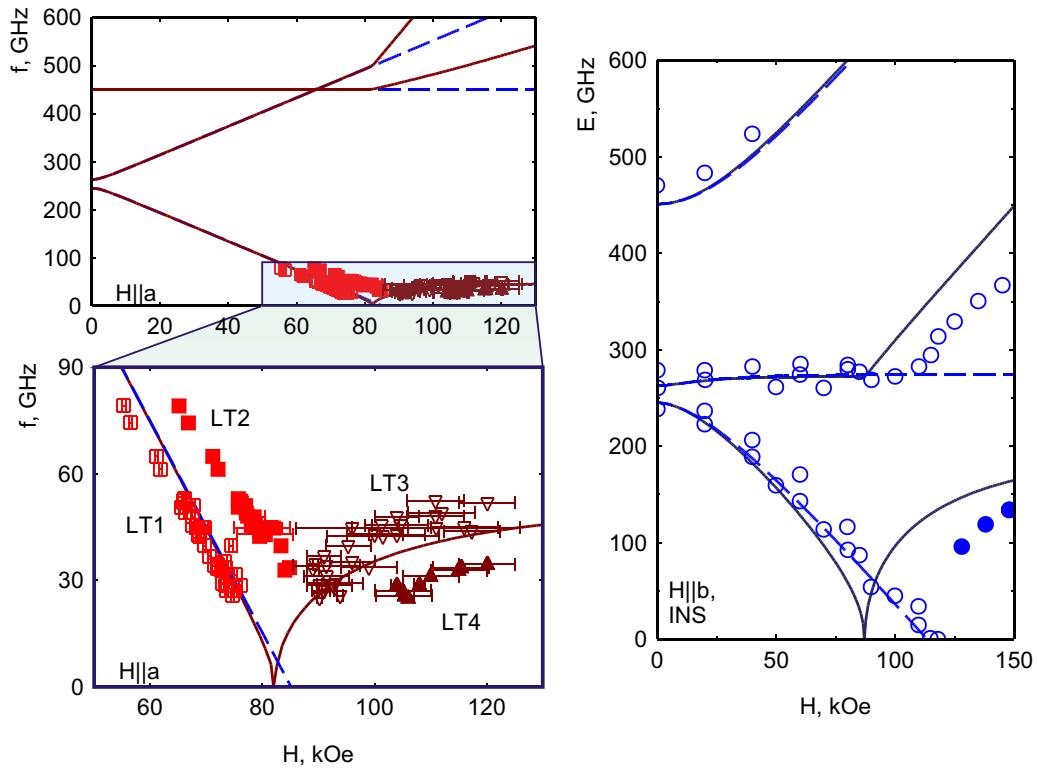


Рис. 10.13: Слева: Частотно-полевая диаграмма для синглет-триплетных переходов и магнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе для NTENP при $\mathbf{H} \parallel a$ и $T = 0.45$ К. Символы — экспериментальные данные, закрашенные символы соответствуют более интенсивной компоненте поглощения. Сплошные кривые — расчёты в гидродинамической модели с приведёнными в тексте параметрами. Пунктирные кривые — расчёты в модели эффективной анизотропии. Справа: Зависимость энергии триплетных подуровней в NTENP от магнитного поля при $\mathbf{H} \parallel b$ и $T = 0.1$ К по данным неупругого рассеяния нейтронов. Пустые символы — данные из работы [284], закрашенные символы — данные выше H_c из работы [289]. Сплошные кривые — расчёты в гидродинамической модели с приведёнными в тексте параметрами. Пунктирные кривые — расчёты в модели эффективной анизотропии.

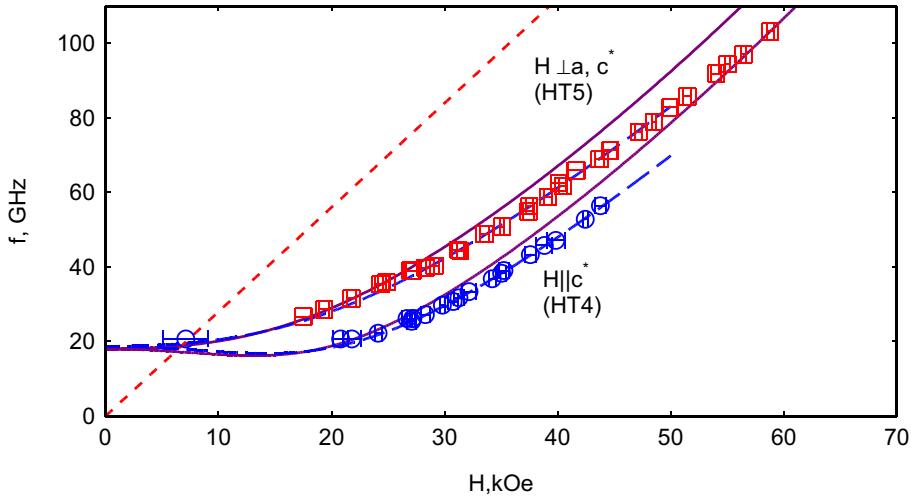


Рис. 10.14: Сравнение предсказаний гидродинамической модели (сплошные кривые) и модели эффективной анизотропии (пунктирные кривые) с экспериментальными данными (символы) для NTENP при поле, приложенном перпендикулярно к главной оси анизотропии, $T = 4.2$ К. Пунктирная прямая соответствует положению резонансного поглощения для $g = 2.00$.

Для сравнения были рассчитаны модельные зависимости энергии триплетных уровней от магнитного поля в рамках гидродинамической модели [7] и в рамках модели эффективной анизотропии (результаты которой для полевой зависимости триплетных подуровней совпадают с фермионным описанием одномерных спин-щелевых систем, предложенным А.Цвеликом [99, 153]).

Для модели эффективной анизотропии (10.2) константы анизотропии и параметры g -тензора были определены в 10.3.2. Величина щели $\Delta = 451$ ГГц была подобрана* так, чтобы средняя энергия двух нижних подуровней в нулевом поле совпала с измеренной в [284] средней энергией нижних триплетных подуровней. Энергии триплетных подуровней в нулевом поле при таком выборе параметров равны 245 ГГц, 263 ГГц и 451 ГГц. Полученное значение энергии нижнего триплетного подуровня согласуется с результатами линейной экстраполяции частотно-полевых зависимостей мод LT1 и LT2 к нулевому полю.

Параметры гидродинамической модели, учитывающей двухосную анизотропию и осевую анизотропию g -фактора (уравнения (1.22), (1.23), (5.10)), были подобраны так, чтобы положение триплетных подуровней в нулевом поле совпало с результатами модели эффективной анизотропии (см. уравнения (1.27)): $A = 110900$ ГГц 2 , $b_1 = 46300$ ГГц 2 , $b_2 = 4600$ ГГц 2 , $\gamma = 2.856$ ГГц/кЭ, $\xi = 0.044$. Для описывающей величину параметра порядка выше критического поля параметра β было принято произвольное значение $\beta = 1$ ГГц 2 (конкретное значение параметра β влия-

*Присутствие расщепления мод магнитного резонанса, связанных с синглет-триплетными переходами LT1 и LT2, не позволяет модельно-независимым образом определить из имеющихся данных положение нижнего триплетного подуровня в нулевом поле. Также надо отметить, что резонансные моды LT1, LT2 наблюдались на частотах ниже примерно 40% от значения энергии нижнего триплетного подуровня и поэтому линейная экстраполяция их частотно-полевых зависимостей к нулевому полю даёт довольно заметную погрешность. Поэтому вариант, опирающийся на данные неупругого рассеяния нейтронов для положения нижних подуровней, представляется более надёжным.

ет на величину параметра порядка в гидродинамической модели, но не на значение энергии возбуждения).

При поле $\mathbf{H} \parallel a$, приложенном вдоль главной оси анизотропии, предсказания обеих моделей хорошо согласуются с экспериментально определёнными частотно-полевыми диаграммами при $H < H_{c1}$ (за исключением расщепления мод), а гидродинамическая модель предсказывает близкие к наблюдаемым значения частот антиферромагнитного резонанса при $H > H_{c1}$ (рис. 10.13). Однако, при отклонении от главной оси анизотропии для $\mathbf{H} \parallel b$ (для этой ориентации поля зависимость энергии триплетных подуровней от поля определена в опытах по неупругому рассеянию нейтронов в [284, 289]) наблюдается заметное *качественное* различие между предсказаниями гидродинамической модели и модели эффективной анизотропии: гидродинамическая модель предсказывает сильную нелинейность зависимости энергии нижнего подуровня от магнитного поля вблизи H_{c1} , в то время как в модели эффективной анизотропии (и дающей тот же результат фермионной модели Цвелика [153]) зависимость энергии нижнего подуровня от поля вблизи H_{c1} остаётся линейной. Сравнение с экспериментом (рис. 10.13) показывает, что измеряемые значения энергии нижнего подуровня следуют линейному закону. При этом предсказываемое гидродинамической моделью значение критического поля оказывается сильно отличным от измеряемого: для легкоосной эффективной анизотропии триплетных возбуждений в рамках гидродинамической модели в аксиальном случае критическое поле H_{c1} оказывается изотропным (см. раздел 1.3.4 и таблицу на стр. 51), в то время как в NTENP имеется заметная анизотропия критического поля (рис. 10.4).

Предсказания гидродинамической модели для частот внутри-триплетных переходов также систематически расходятся с экспериментом при $\mathbf{H} \perp a$: для частот, вычисленных для приведённых выше параметров, предсказываемые значения частоты перехода систематически оказываются выше измеренных (см. рисунок 10.14). Это расхождение (заныжение разности энергий между первым и вторым триплетными подуровнями) является проявлением нелинейности зависимости энергии нижнего подуровня от поля вблизи от критического поля в гидродинамической модели.*

Таким образом, можно заключить что гидродинамическая модель применительно к NTENP не описывает зависимость триплетных подуровней от магнитного поля и имеющуюся анизотропию критического магнитного поля. Возможно это связано с сильной одномерностью спиновых цепочек в этом соединении или с присутствием сильной анизотропии, из-за которой расщепление триплетных подуровней сравнимо с величиной щели.

*Наблюданное расхождение модельных и измеренных частотно-полевых зависимостей может быть скомпенсировано в рамках гидродинамической модели уменьшением значения гиromагнитного отношения γ до значения, соответствующего $g = 1.9$, что не согласуется с известными данными.

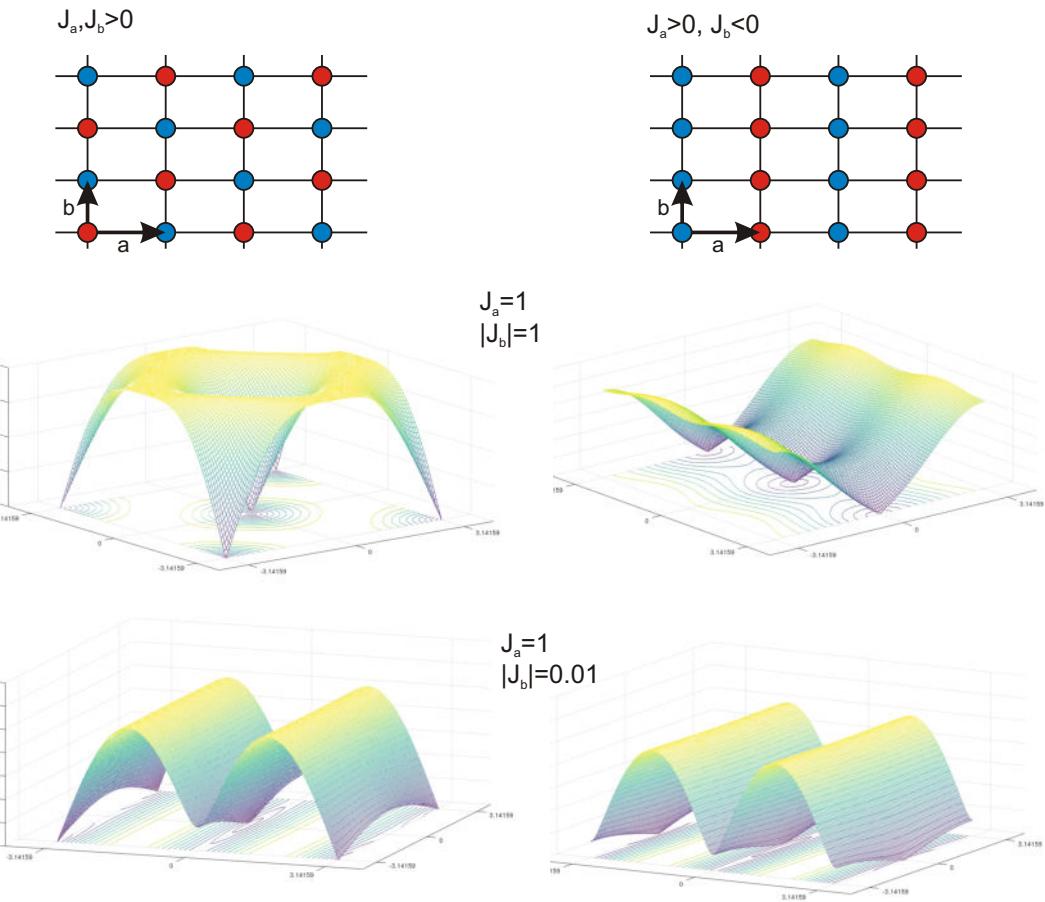


Рис. 10.15: Модельные спектры спиновых волн без учёта анизотропии для антиферромагнетика на прямоугольной решётке при антиферромагнитной (левый столбец) и ферромагнитной (правый столбец) связи в направлении b .

10.3.5 Расщепление мод магнитного резонанса в NTENP под действием межцепочечных взаимодействий

В NTENP наблюдается расщепление наблюдаемых компонент резонансного поглощения (см. рис. 10.6, 10.9) как для внутри-триплетных (HT4, HT5), так и для синглет-триплетных переходов (LT1, LT2), и для сигнала поглощения в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе (LT3, LT4). При этом для “высокотемпературных” компонент HT4 и HT5 интенсивности расщеплённых спектральных линий оказываются близки, а для низкотемпературных пар компонент поглощения LT1, LT2 и LT3, LT4 одна из компонент заметно интенсивнее. Такое различие в отношении интенсивности компонент позволяет исключить тривиальный сценарий присутствия разных кристаллографических фаз или кристаллографических доменов (или двойников), так как в этом случае отношение интенсивностей было бы одинаково для всех типов наблюдаемых сигналов магнитного резонанса. Рассмотренные в предыдущих разделах модели для описания частот магнитного резонанса такого расщепления не предсказывают.

Таблица 10.2: Сравнение эффективных параметров спектра триплетных возбуждений в NTENP в центре зоны Бриллюэна ($q = 0$) и для $\mathbf{q} = (0, \pi)$. Приведённые значения соответствуют модельному параметру $2V_{\parallel}V_{\perp} = 16000$ ГГц 2 (см. уравнения (10.9)).

	$q = 0$	$(0, \pi)$
Δ , ГГц	451	468
D , ГГц	-197	-185
E , ГГц	9	8

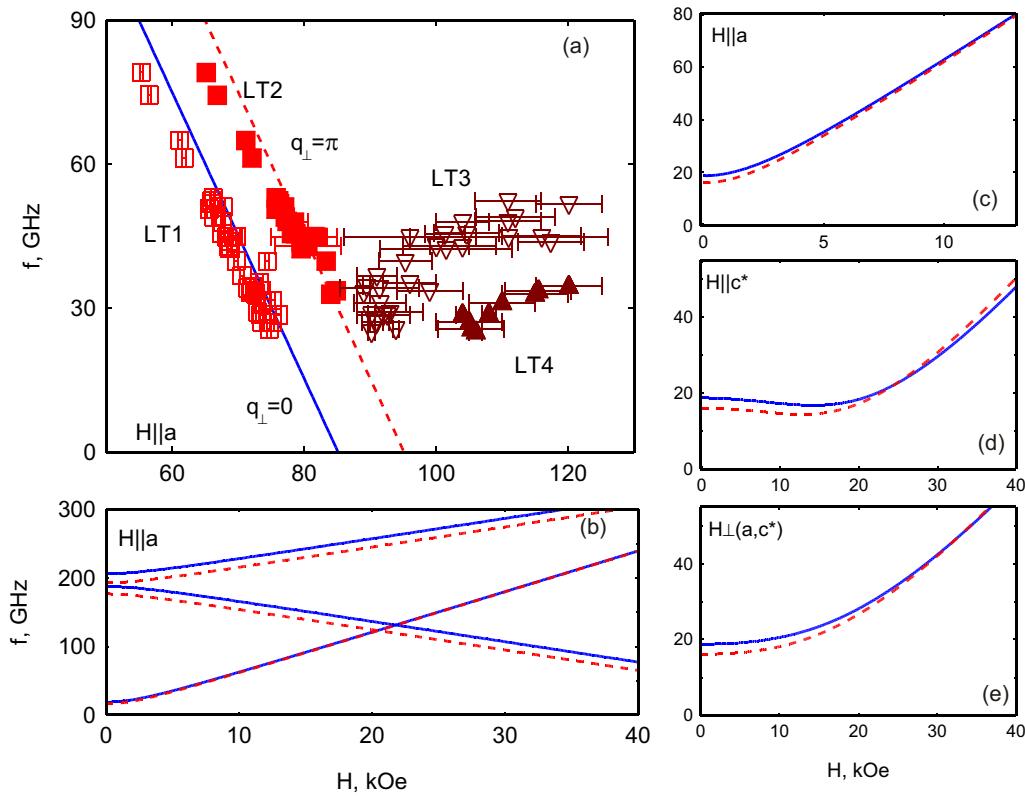


Рис. 10.16: (a) Сравнение частот наблюдаемых синглет-триплетных переходов в NTENP с модельными расчётом с учётом дисперсии возбуждений в поперечном к спиновым цепочкам направлении. Символы — экспериментальные данные, сплошная кривая — расчёт при $q = 0$, пунктирная кривая — расчёт для $\mathbf{q} = (0, \pi)$. (b) Модельные частотно-полевые диаграммы для ЭПР триплетных возбуждений при $\mathbf{H} \parallel a$ при $q = 0$ и при $\mathbf{q} = (0, \pi)$ для всех мод, сплошная кривая — расчёт при $q = 0$, пунктирная кривая — расчёт для $\mathbf{q} = (0, \pi)$. (c), (d), (e) Модельные частотно-полевые зависимости для низкочастотной моды магнитного резонанса триплетных возбуждений для всех исследованных ориентаций магнитного поля, сплошная кривая — расчёт при $q = 0$, пунктирная кривая — расчёт для $\mathbf{q} = (0, \pi)$.

Наблюдаемое расщепление, как выше так и ниже поля закрытия спиновой щели, можно объяснить учётом межцепочечного взаимодействия в NTENP. Присутствие слабого межцепочечного взаимодействия $J' \sim 0.01$ мэВ было установлено с опытах по неупругому рассеянию нейтронов [283]. Качественно влияние межцепочечного взаимодействия проявляется в появлении дисперсии триплетных возбуждений в поперечном к цепочкам направлении. Различие эффективных констант анизотропии в разных точках спектра может привести к расщеплению сигнала ЭПР триплетных возбуждений, небольшое различие энергии нижнего триплетного подуровня в разных точках зоны Бриллюэна может привести к расщеплению сигнала магнитного резонанса от синглет-триплетных переходов, а возникновение слабо связанных антиферромагнитных подсистем выше критического поля закрытия спиновой щели может приводить к расщеплению сигнала антиферромагнитного резонанса [292].

Ввиду отмеченного в 10.3.4 некорректности гидродинамической модели в применении к NTENP количественный анализ расщепления линии антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе проводиться не будет. Можно, однако, сделать один качественный вывод. Если интерпретировать расщепление линии антиферромагнитного резонанса как следствие возбуждения колебаний в слабо связанных антиферромагнетиках* [292], то одна из мод соответствует противофазным колебаниям параметра порядка и намагниченности в связанных антиферромагнетиках и, соответственно, оказывается слабо связанной с колебаниями внешнего электромагнитного поля. Это качественно соответствует наблюдаемому различию интенсивностей компонент LT3 и LT4. При этом при ферромагнитной межцепочечной связи противофазные колебания в связанных цепочках оказываются более “жёсткими”, а при антиферромагнитной межцепочечной связи противофазные колебания, наоборот, будут “мягче”. В случае NTENP меньшую интенсивность имеет более высокочастотная компонента LT3. Отсюда можно заключить, что основное межцепочечное взаимодействие имеет ферромагнитный знак.

Для построения количественной модели рассмотрим классический антиферромагнетик на прямоугольной решётке с периодами a и b и взаимодействием только ближайших соседей

$$E = \sum_{m,n} J_a \mathbf{S}_{m,n} \mathbf{S}_{m+1,n} + J_b \mathbf{S}_{m,n} \mathbf{S}_{m,n+1}$$

с антиферромагнитным взаимодействием вдоль цепочек ($J_a > 0$) и антиферромагнитным или ферромагнитным взаимодействием поперёк цепочек J_b . Спектр спиновых волн в нулевом внешнем поле легко может быть найден в модели среднего поля[†]:

* В случае NTENP имеется сильная одноионная анизотропия и, кроме того, упорядочение наступает во внешнем поле, поэтому вопрос о упорядочении в такой спиновой цепочки принципиально отличается от случая гейзенберговской спиновой цепочки в нулевом поле.

[†] Аналогичные рассуждения в рамках классической теории спиновых волн часто используются при анализе спектров возбуждений в спин-щелевых парамагнетиках и оказываются достаточно хорошим приближением. Точный численный расчёт спектра возбуждений для NTENP выходит за рамки возможного в этой работе, при этом одновременное наличие и сильных анизотропных взаимодействий (расщепление спиновых подуровней сравнимо

$$\begin{aligned}\hbar\omega_{\text{AFM-AFM}}^{(0)} &= \sqrt{V_{||}^2 \sin^2 \mathbf{k}\mathbf{a} + V_{\perp}^2 \sin^2 \mathbf{k}\mathbf{b} + 2V_{||}V_{\perp}(1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{a} \cos \mathbf{k}\mathbf{b})} \\ \hbar\omega_{\text{AFM-FM}}^{(0)} &= \sqrt{V_{||}^2 \sin^2 \mathbf{k}\mathbf{a} + 2V_{||}V_{\perp} \sin^2 \frac{\mathbf{k}\mathbf{b}}{2} + 4V_{\perp}^2 \sin^4 \frac{\mathbf{k}\mathbf{b}}{2}}\end{aligned}\quad (10.7)$$

где $V_{||} = 2SJ_a$ и $V_{\perp} = 2S|J_b|$. Эти дисперсионные кривые построены на рисунке 10.15 для примера.

Учёт щели в спектре, различной для разных ветвей триплетных возбуждений, делается аналогично учёту анизотропии в классической теории спиновых волн “релятивистским” образом:

$$\hbar\omega_i = \sqrt{\Delta_i^2 + (\hbar\omega^{(0)})^2} \quad (10.8)$$

В результате такого учёта межцепочечного взаимодействия возникнет небольшая разница энергий триплетных состояний в точках $\mathbf{k} = (0, 0)$ и $\mathbf{k} = (0, \pi/b)$ (во избежание путаницы между обозначениями периодов решётки в используемой модели и периодов реального кристалла NTENP далее будем пользоваться “обезразмеренной” записью волнового вектора, обозначая эти волновые вектора $q = 0$ и $\mathbf{q} = (0, \pi)$, соответственно), приводящая к наблюдаемому расщеплению резонансных мод.

Для количественного анализа удобнее использовать связанные с синглет-триплетными переходами моды магнитного резонанса LT1 и LT2. Конкретная микроскопическая природа возникновения этих переходов выходит за рамки этой работы. Однако можно отметить, что минимум спектра возбуждений в NTENP приходится на $q = 0$, а присутствие структурного беспорядка на связях между магнитными ионами делает возможным присутствие взаимодействия Дзялошинского-Мории, смешивающего синглетное и триплетные состояния. Для смешивания синглетного состояния с триплетными состояниями на волновом векторе $\mathbf{q} = (0, \pi)$ необходимо появление знакопеременного в поперечном к цепочке направлении взаимодействия Дзялошинского-Мории. Интенсивность спектральных компонент для обычно запрещённого синглет-триплетного перехода будет определяться смешиванием состояний за счёт анизотропных спин-спиновых взаимодействий, разным для двух значений волнового вектора. Это качественно объясняет различие интенсивностей наблюдаемых синглет-триплетных переходов LT1 и LT2.

Уравнения (10.7), (10.8) позволяют найти модельные значения энергии возбуждений для $\mathbf{q} = (0, \pi)$, что позволяет получить параметры модели эффективной анизотропии (вычисления сделаны для случая ферромагнитного межцепочечного взаимодействия):

с величиной щели), и “не большое и не маленькое” альтернирование обменного интеграла в спиновых цепочках NTENP ($\delta \approx 0.3$) делают невозможным построение спектра возбуждений в рамках квантовомеханической теории возмущений. Это оставляет нестрогие рассуждения в модели среднего поля единственной возможностью для компактного анализа.

$$\begin{aligned}
\Delta_\pi &= \sqrt{\Delta_0^2 + 2V_{||}|V_\perp|} \\
E_\pi &= \frac{\sqrt{(\Delta_0 + D_0 + E_0)^2 + 2V_{||}|V_\perp|}}{2} - \frac{\sqrt{(\Delta_0 + D_0 - E_0)^2 + 2V_{||}|V_\perp|}}{2} \\
D_\pi &= \frac{\sqrt{(\Delta_0 + D_0 + E_0)^2 + 2V_{||}|V_\perp|}}{2} + \frac{\sqrt{(\Delta_0 + D_0 - E_0)^2 + 2V_{||}|V_\perp|}}{2} - \Delta_\pi
\end{aligned} \tag{10.9}$$

где Δ_0 , D_0 и E_0 щель и эффективные параметры анизотропии в центре зоны Бриллюэна, в качестве которых примем значения, полученные в 10.3.2, 10.3.4.

Откуда, пренебрегая с точностью нашей модели меньшей константой эффективной анизотропии E_0 , получаем для расщепления синглет-триплетной моды магнитного резонанса при поле, приложенном вдоль главной оси анизотропии:

$$\hbar\omega_{LT2} - \hbar\omega_{LT1} \approx (\Delta_\pi + D_\pi) - (\Delta_0 + D_0) \approx \frac{2V_{||}|V_\perp|}{\Delta_0 + D_0} \tag{10.10}$$

Наблюдаемое расщепление мод LT1 и LT2 составляет (32 ± 5) ГГц, откуда $V_{||}V_\perp = (8000 \pm 1200)$ ГГц². Определённая в работе [283] продольная скорость возбуждений равна $V_{||} = 8.6$ мэВ = 2080 ГГц, что даёт оценку для межцепочечного обменного интеграла

$$\frac{J_\perp}{J_{||}} = \frac{V_\perp}{V_{||}} \approx 1.8 \cdot 10^{-3} \tag{10.11}$$

близкую к оценкам из работы [283]. Сравнение модельных значений эффективных параметров спектра возбуждений в центре зоны Бриллюэна и в точке $(0, \pi)$ приведено в таблице 10.2. Вычисленные в рамках этой модели частотно-полевые зависимости для второй компоненты синглет-триплетного перехода показаны на рисунке 10.16, демонстрируя хорошее согласие с экспериментом.

В рамках этой же модели получает объяснение и расщепление “высокотемпературных” компонент спектра поглощения. Дисперсия в поперечном к цепочке направлении приводит к различию энергий возбуждений при $q = 0$ и $\mathbf{q} = (0, \pi)$ на $\frac{V_{||}|V_\perp|}{\Delta+D} = 32$ ГГц ≈ 1.6 К. Поэтому при температурах $T = 2 \dots 4$ К, при которых наблюдалось расщепление внутри-триплетных переходов, заселённость всех состояний с разными q_\perp вблизи $q_{||} = 0$ будет примерно одинакова (см. рис. 10.15). Для внутри-триплетных переходов спектр поглощения усредняется по заселённой области \mathbf{k} -пространства с учётом зависимости параметров D и E от волнового вектора. При таком усреднении наибольший вклад дадут состояния вблизи экстремумов спектра при $q = 0$ и $\mathbf{q} = (0, \pi)$, что приведет к небольшому расщеплению сигнала резонансного поглощения. Интенсивности сигнала поглощения от состояний при $q = 0$ и $\mathbf{q} = (0, \pi)$ будут близки из-за их близкой заселённости.

Частотно-полевые зависимости для внутри-триплетных переходов показаны на рисунке 10.16. Модельные вычисления показывают, что наиболее сильно должны изменяться высокочастотные ветви магнитного резонанса триплетных возбуждений, однако для них наблюдается наибольшая ширина линии ЭПР, препятствующая наблюдению расщепления и, как будет рассмотрено в следующем разделе, участвующий в переходах этих ветвей верхний триплетный подуровень становится нестабильным к распаду квазичастиц в двухчастичный континуум. Для низкочастотной ветви при $\mathbf{H} \parallel a$ различие резонансных полей для внутри-триплетных переходов в точках экстремума оказывается мало из-за большой крутизны частотно-полевой зависимости для “двухквантового” перехода. В то же время для пологих частотно-полевых зависимостей при $\mathbf{H} \perp a$ из-за небольшого изменения параметров эффективной анизотропии в модельных расчётах возникают различия по полю величиной около 1 кЭ между модами магнитного резонанса для $q = 0$ и $\mathbf{q} = (0, \pi)$, достаточно близкие к наблюдаемым (см. рис. 10.6, 10.9). Добиваться численного согласия в величине расщепления сигнала магнитного резонанса триплетных возбуждений является превышением точности данной модели, так как ответ очень сильно зависит от определения параметров анизотропии и от точности выставления ориентации образца.

10.3.6 Распад триплетных возбуждений в NTENP

При изучении неупругого рассеяния нейтронов в NTENP было обнаружено [284], что верхняя ветвь триплетных возбуждений быстро уширяется и перестаёт наблюдаться при увеличении магнитного поля (см. рис. 10.3). Для объяснения этого наблюдения было предположено, что исчезновение этой ветви связано с распадом в двухчастичный континуум, порождённый нижней ветвью триплетных возбуждений.* Такие двухчастичные континуумы автоматически связаны с любой ветвью возбуждений, их нижняя граница равна удвоенной энергии родительской ветви[†]: возбуждения с $q = 0$ для верхней ветви могут распасться в пары возбуждений нижней ветви с волновыми векторами $\mathbf{q} = \pm \mathbf{K}$, если $\varepsilon_{\text{high}}(0) = 2\varepsilon_{\text{low}}(\mathbf{K})$. В случае NTENP из-за сильного расщепления триплетных подуровней энергия верхнего триплетного подуровня близка к удвоенной энергии нижнего подуровня, поэтому при подстройке энергий магнитным полем возникает ситуация, когда верхний триплетный подуровень оказывается внутри такого континуума. Схематически это проиллюстрировано на рисунке 10.17.

Попадание одного из триплетных подуровней в двухчастичный континуум может привести к распаду соответствующих квазичастиц, уменьшающему их время жизни. В результате увеличится ширина этого подуровня или даже может произойти полное исчезновение этой ветви спектра (классическим примером такого прекращения спектра является точка Питаевского в спектре возбуждений сверхтекущего гелия). Уширение подуровня должно проявляться и в ши-

*Правила отбора по проекции спина не работают при наличии двухосной анизотропии, поэтому запрета на такие распады нет.

[†]Применительно к ЭПР-эксперименту мы интересуемся только возбуждениями на $q = 0$ при рассмотрении двухчастичного континуума.

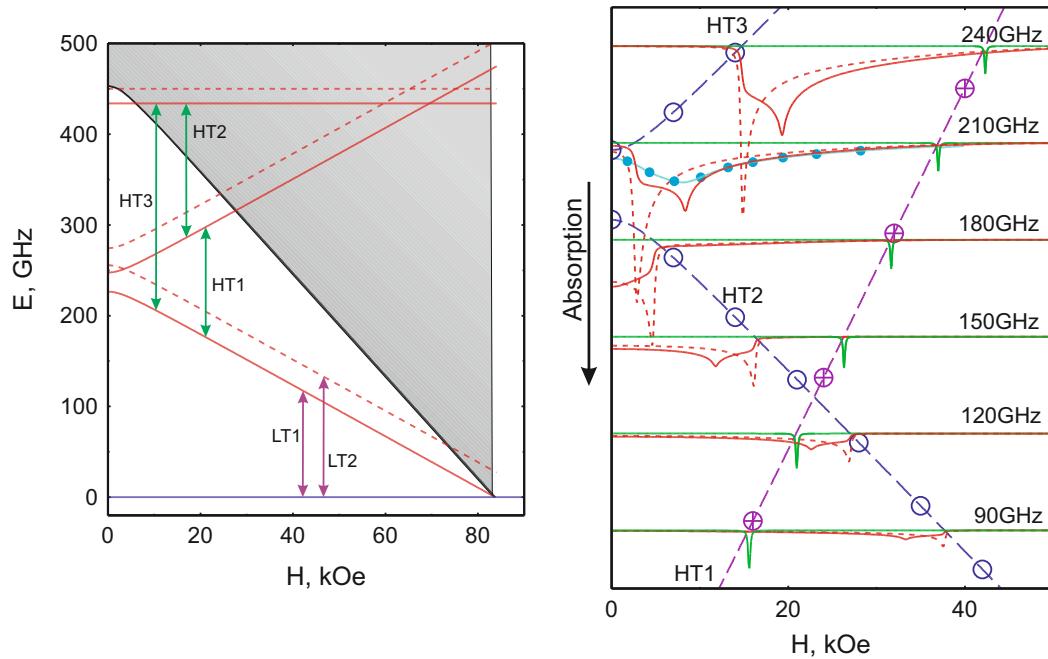


Рис. 10.17: Слева: Схема зависимости энергии триплетных подуровней в NTENP от магнитного поля при $\mathbf{H} \parallel a$. Сплошные линии — энергия возбуждений при $q = 0$, пунктирные линии — энергия возбуждений при $\mathbf{q} = (0, \pi)$. Стрелками показаны переходы, соответствующие различным модам магнитного резонанса в полях, меньших критического, для простоты показаны только переходы при $q = 0$. Серой заливкой показаны энергии состояний двухчастичного континуума, образуемого нижней ветвью триплетных возбуждений. Справа: Результаты моделирования формы линий поглощения, модель и её параметры описаны в тексте. Пунктирные кривые — моделирование с учётом дисперсии возбуждений только вдоль цепочек, сплошные кривые — моделирование с учётом дисперсии возбуждений вдоль и поперёк цепочек (“зародышевая” ширина линии в обоих случаях 0.5 ГГц). Сплошная кривая с символами для 210 ГГц — результат моделирования при учёте двумерной дисперсии с увеличенной “зародышевой” шириной линии. Пунктирные кривые с символами отмечают соответствие наблюдаемого поглощения различным модам магнитного резонанса.

рине линии магнитного резонанса для переходов, в которых этот подуровень участвует: то есть в ширине линий НТ2 и НТ3 для $\mathbf{H} \parallel a$.

Перечислим полученные в эксперименте по магнитному резонансу экспериментальные факты, которые указывают на возможную реализацию такого сценария (см. рис. 10.9, 10.10):

- Линии магнитного резонанса для мод НТ2 и НТ3 являются более широкими. Даже с учётом поправки на нелинейность частотно-полевой зависимости ширина линии ЭПР *по частоте* для мод НТ2, НТ3 равна 20 ГГц, в то время как для моды НТ1 она равна примерно 1 ГГц, а (даже включая расщепление) для низкочастотных мод НТ4, НТ5 ширина линии по частоте составляет около 4 ГГц;
- Есть широкий интервал частот, ориентировано от 60 до 180 ГГц, в котором наблюдается мода магнитного резонанса НТ1, но не наблюдается мода НТ2, хотя условия эксперимента, казалось бы, позволяют такое наблюдение.

Для проверки возможной связи этих фактов с уширением или полным распадом верхнего подуровня было проведено численное моделирование спектров резонансного поглощения. Вычислялись ожидаемые формы линии поглощения при $\mathbf{H} \parallel a$ для мод НТ1, НТ2 и НТ3 в условиях оптимальной для конкретной моды поляризации СВЧ-излучения (продольная поляризация для НТ1 и поперечная для НТ2 и НТ3). Рассматривалось две модели с учётом дисперсии возбуждений только вдоль цепочек и с учётом двумерной дисперсии возбуждений вдоль и поперёк цепочек. Зависимость эффективных параметров анизотропии от волнового вектора учитывалась при помощи уравнений (10.9)). Заселённость состояний рассчитывалась для температуры $T = 4$ К, вклад каждого состояния моделировался лоренцевой линией с шириной по частоте 0.5 ГГц, такой выбор ширины позволял близко воспроизвести наблюдаемую ширину линии для самой узкой моды НТ1.

Результаты моделирования показаны на рисунке 10.17. Видно, что в предположении об одинаковой “зародышевой” ширине линии для всех мод ЭПР для высокочастотных мод ожидаются характерно искаженные формы линии с резкими особенностями. Это не соответствует наблюдению одной широкой линии в эксперименте (см. рис. 10.9). Если увеличить для высокочастотных мод “зародышевую” ширину в 10 раз (что качественно симулирует уширение верхнего триплетного подуровня), то возникает одна широкая линия примерно той же амплитуды поглощения без видимой дополнительной структуры, что похоже на наблюдаемый сигнал резонансного поглощения.

Амплитуда модельного сигнала поглощения показывает, что на частотах выше примерно 100 ГГц амплитуда поглощения в моде НТ2 должна быть вполне сравнима с амплитудой поглощения в моде НТ1.* В то же время в эксперименте не удалось регулярно наблюдать моду НТ2

* При этом в условиях нашего эксперимента поляризация СВЧ-поля на образце преимущественно поперечная — то есть экспериментальные условия более подходят для наблюдения моды НТ2, чем моды НТ1. Этот фактор

на частотах ниже 160 ГГц (в полях выше 20 кЭ). Это соответствует тому, что с ростом поля верхняя ветвь триплетных возбуждений оказывается глубоко внутри континуума (см. рис 10.17) и распады возбуждений могут уширять подуровень и линию ЭПР поглощения всё сильнее.

Таким образом, наблюдаемое поведение высокочастотных мод магнитного резонанса триплетных возбуждений согласуется с представлением о распадах в NTENP возбуждений верхней ветви в двухчастичный континуум.

10.4 Выводы

В результате исследования методом магнитно-резонансной спектроскопии в соединении с димеризованными цепочками спинов $S = 1$ NTENP обнаружены сигналы магнитного резонанса, соответствующие внутри-триплетным переходам, синглет-триплетным переходам и антиферромагнитному резонансу в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе.

Сигнал магнитного резонанса термоактивированных триплетных возбуждений подтверждает присутствие сильного расщепления триплетных подуровней с величиной, сравнимой с величиной щели в спектре возбуждений. Анализ данных ЭПР позволил уточнить величины параметров эффективной анизотропии. Изучение температурной зависимости ширины линии ЭПР позволило установить присутствие необычного низкотемпературного механизма спиновой релаксации, не зависящего от концентрации триплетных возбуждений, и предположительно связанного с присущим кристаллам NTENP структурным беспорядком.

Комплексный анализ данных ЭПР (синглет-триплетные переходы и ЭПР термоактивированных возбуждений) и данных по неупругому рассеянию нейтронов показал, что в случае NTENP гидродинамическая модель описания спиновой динамики спин-щелевого парамагнетика даёт некорректные предсказания, что возможно связано с сильной одномерностью этого соединения или с присутствием сильных анизотропных взаимодействий, разрушающих обменное приближение гидродинамической модели.

Обнаруженное расщепление различных мод магнитного резонанса может быть качественно и полу-количественно объяснено учётом межцепочечных взаимодействий. Анализ экспериментальных данных позволил получить оценку величины межцепочечного обменного взаимодействия и установить ферромагнитный характер межцепочечных взаимодействий.

Большая величина расщепления триплетных подуровней в NTENP приводит к необычному эффекту: распаду возбуждений верхней триплетной ветви в порождённый нижней ветвью двухчастичный континуум. Данные магнитно-резонансной спектроскопии подтверждают существование такого эффекта.

Результаты опубликованы в [293] ([C8] из списка публикаций на стр. 11-12).

действует в сторону усиления сделанной оценки об ожидаемом наблюдении моды НТ2 в указанном диапазоне частот.

Глава 11

DTN: цепочки спинов $S = 1$ с сильной анизотропией

В соединении DTN (химическая формула $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) происхождение щели в спектре возбуждений связано с сильной одноионной анизотропией ионов Ni^{2+} . В этом соединении обменное взаимодействие оказывается слабее, чем вызванное одноионной анизотропией расщепление спиновых подуровней магнитного иона, так что при учёте обменного взаимодействия сохраняется основное состояние с $S_z = 0$ и возбуждённый *дублет* (а не триплет, как в спин-щелевых парамагнетиках с щелью обменной природы) делокализованных возбуждений с $S_z = \pm 1$.

При помощи метода магнитно-резонансной спектроскопии в DTN при участии автора были обнаружены неголдстоуновские моды магнитного резонанса [294] и изучен низкочастотный спектр возбуждений. Дальнейшие работы без участия автора показали, что наблюдаемые неголдстоуновские моды вероятно были связаны с незначительным отклонением приложенного магнитного поля от оси симметрии [295]. Для объяснения этих результатов автором предложена модель описания низкочастотных мод магнитного резонанса в DTN в рамках комбинации модели сильной связи и теории молекулярного поля [296].

11.1 Структура и свойства DTN

В кристаллической структуре металлоорганического соединения DTN ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) магнитные ионы Ni^{2+} ($S = 1$) образуют одномерные цепочки, расположенные вдоль оси 4 порядка тетрагонального кристалла [112, 297, 302]. Кристаллическая структура показана на рисунке 11.1, её параметры представлены в таблице 11.1. Кристаллическая структура DTN объёмноцентрированная, все магнитные ионы находятся в эквивалентных позициях. Цепочки отделены друг от друга немагнитными органическими молекулами, ближайшее окружение магнитного иона никеля сохраняет тетрагональную симметрию и представляет собой искаженный октаэдр Cl_2S_4 с ионами хлора, лежащими строго на соединяющей ионы никеля прямой, и плоскостью ионов

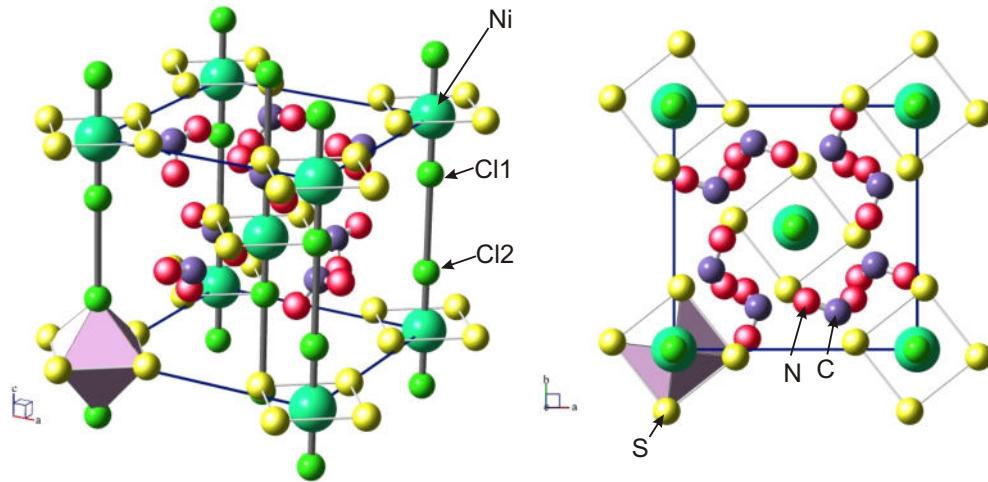


Рис. 11.1: Кристаллическая структура DTN ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), по данным работы [297]. Позиции водорода не показаны, выделено для наглядности октаэдрическое окружение одного из ионов никеля Cl_2S_4 .

Таблица 11.1: Параметры кристаллической структуры DTN ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) при $T = 295$ K, по данным работы [297]. Позиции водорода не указаны.

Группа симметрии:	I4 (C_4^5 , No.79)		
a	9.606 Å		
c	9.083 Å		
	x	y	z
Ni	0	0	0
Cl1	0	0	-0.2646
Cl2	0	0	0.2771
S	0.0303	0.2535	0.0318
C	0.1541	0.3271	-0.0794
N1	0.1983	0.4543	-0.0492
N2	0.2071	0.2614	-0.1934

серы, слегка смещённой относительно иона никеля.

В отличие от халдейновских или димерных систем, в DTN присутствует очень сильная одноионная анизотропия легкоплоскостного типа, из-за которой основное состояние иона с $S_z = 0$ в нулевом поле существенно отделено от возбуждённого дублета $S_z = \pm 1$. Слабое по сравнению с одноионной анизотропией гейзенберговское обменное взаимодействие между ионами делает возбуждённые состояния с $S_z = \pm 1$ делокализованными.

Спиновый гамильтониан для одной цепочки спинов в DTN может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_{\text{chain}} = \sum_i (DS_{z,i}^2 + JS_i \mathbf{S}_{i+1} - g\mu_B \mathbf{H} \mathbf{S}_i) \quad (11.1)$$

где $D = 8.9$ K и $J = 2.2$ K. Самый сильный из межцепочечных обменных интегралов оказывает-

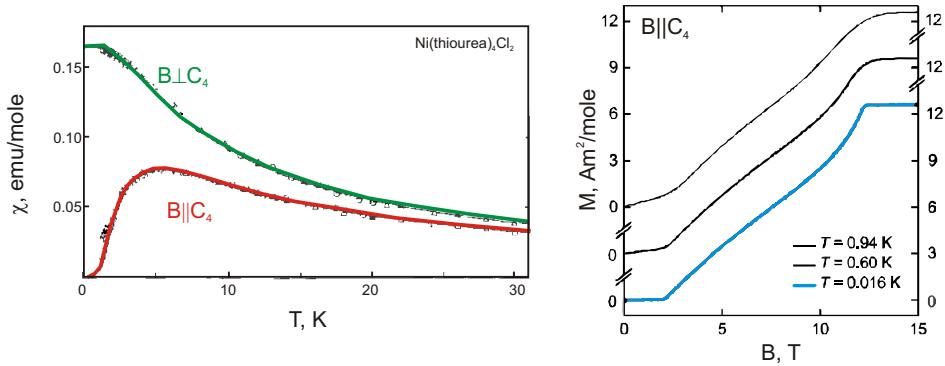


Рис. 11.2: Слева: зависимость магнитной восприимчивости DTN от температуры для поля, приложенного параллельно и перпендикулярно к тетрагональной оси. На основе рисунка из работы [298]. Справа: низкотемпературные кривые намагничивания для DTN при поле, приложенном параллельно тетрагональной оси симметрии. Из работы [299].

ется примерно в 10 раз меньше (0.18 К), а значение g -фактора для поля, приложенного вдоль тетрагональной оси $g = 2.26$ [301].

Измерения намагниченности DTN [298, 299] подтверждают эту картину: магнитная восприимчивость оказывается сильно анизотропна, и при поле, приложенном вдоль тетрагональной оси, в малых полях наблюдается экспоненциальное вымерзание восприимчивости. Кривые намагничивания имеют вид, характерный для низкотемпературных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений, демонстрируя присутствие двух критических полей (рисунок 11.2). Значения критических полей при температуре 16 мК равны $\mu_0 H_{c1} = (2.105 \pm 0.010)$ Тл и $\mu_0 H_{c2} = (12.11 \pm 0.03)$ Тл [299].

Щелевой спектр возбуждений в DTN непосредственно наблюдался методом нейтронного рассеяния [112, 300]. Минимум энергии возбуждений располагается на волновом векторе $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (в единицах обратной решётки), величина щели в нулевом поле $\Delta \approx 0.3$ мэВ [112]. Также была обнаружена заметная дисперсия возбуждений в поперечном направлении, соответствующая поперечному межценточному обменному взаимодействию $J_{ab} \simeq 0.1J$ [112].

Выше первого критического поля при низких температурах в DTN наблюдается индуцированное полем антиферромагнитное упорядочение, подтверждаемое наблюдением характерных особенностей теплоёмкости [112], намагниченности [298, 299] и магнитных брэгговских пиков [300] (рисунок 11.3). Максимальное значение температуры перехода в упорядоченное состояние равно примерно 1.2 К.

Динамика низкоэнергетических возбуждений в DTN изучалась при помощи спектроскопии магнитного резонанса [294, 295, 301]. В частности, в работе [301] в области высоких частот ($f > 150$ ГГц) наблюдались “через-щелевые” ЭПР-переходы в парамагнитной фазе и несколько ветвей возбуждений в насыщенной фазе, позволившие наиболее точно определить параметры микроскопического гамильтониана DTN (рисунок 11.4). В отличие от синглет-триплетных пе-

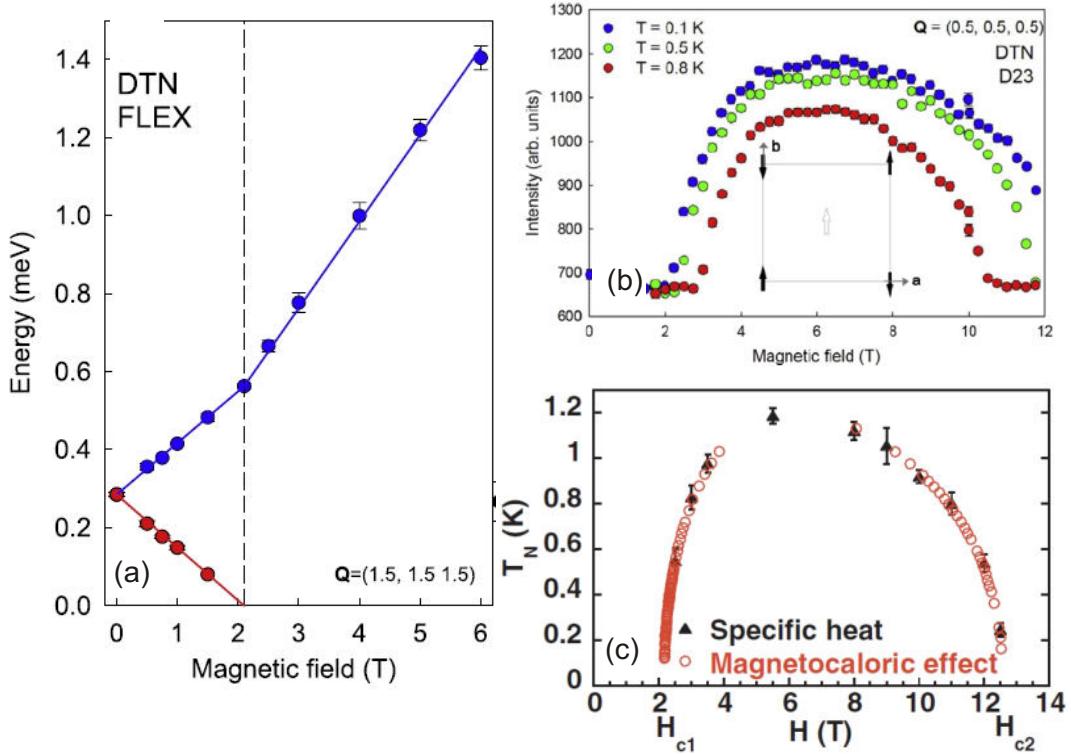


Рис. 11.3: (а) Энергия элементарных возбуждений DTN при $q = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ для поля, приложенного вдоль тетрагональной оси. Из работы [300]. (б) Интенсивность магнитного брэгговского пика $q = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ в зависимости от приложенного магнитного поля при разных температурах. На вставке: одна из возможных упорядоченных структур. Из работы [300]. (с) Фазовая диаграмма DTN. Из работы [112].

реходов в низкотемпературных парамагнетиках с целью обменной природы, “через-щелевые” ЭПР-переходы в низкополевой фазе DTN являются разрешенными переходами между состояниями с $S_z = 0$ и $S_z = \pm 1$. Поэтому эти переходы интенсивные, их частота в нулевом поле (269 ГГц [301]) соответствует известной из опытов по неупругому рассеянию нейтронов [112] энергии возбуждений при $q = 0$ $\varepsilon(q = 0) \approx 1.1$ мэВ (“через-щелевые” переходы при $q = 0$ происходят не в минимум спектра возбуждений). В работе с участием автора [294] изучался низкочастотный магнитный резонанс, в том числе и в упорядоченной фазе. Позднее в работе Т.Солдатова и др. [295] было экспериментально обнаружено, что при небольшом (до 5°) отклонении поля от тетрагональной оси бесщелевая голдстоуновская мода приобретает конечную частоту, а также был обнаружен аномальный динамический диамагнетизм в упорядоченной фазе.

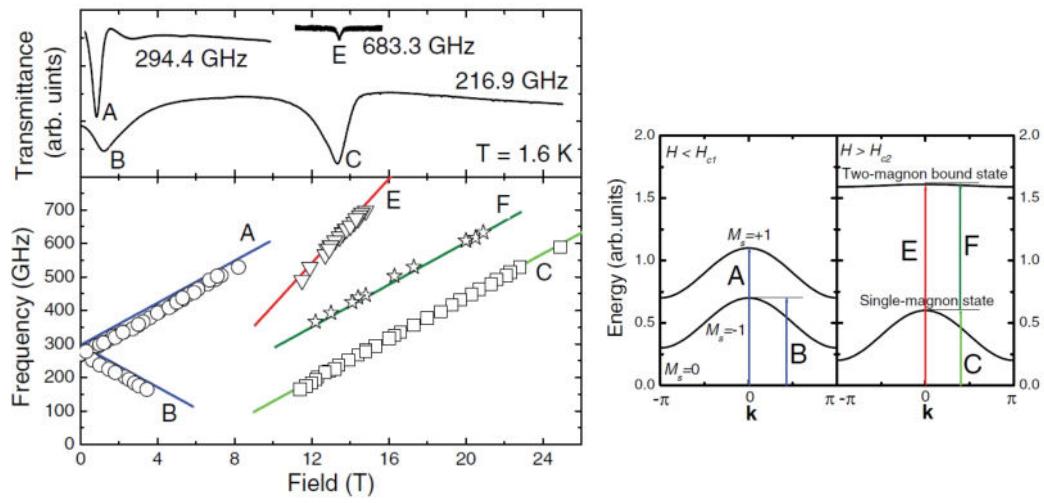


Рис. 11.4: Слева: примеры высокочастотных спектров ЭПР и частотно-полевая диаграмма ЭПР в DTN при поле, приложенном вдоль тетрагональной оси, и $T = 1.6$ К. Справа: схематическое изображение ветвей элементарных возбуждений в DTN и наблюдаемых переходов. Из работы [301].



Рис. 11.5: Вид образца DTN, для масштаба рядом изображён винт M1.6 длиной 5 мм. Изображение с сайта Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма Федеральной технической школы Цюриха [267].

11.2 Особенности подготовки образцов и постановки эксперимента

В представленных опытах использовались образцы, выращенные проф. А.Падуан-Фило в университете Сан-Паоло (Бразилия). Использованные образцы принадлежали к той же ростовой серии, что и образцы использовавшиеся в ранних высокочастотных ЭПР-экспериментах в группе С.Звягина (Лаборатория высоких магнитных полей, Дрезден) [301]. Образцы имели естественную огранку (рис. 11.5), позволяющую монтировать их на дно резонатора так, что магнитное поле прилагалось параллельно тетрагональной оси. Измерения проводились при температурах до 450 мК на частотах СВЧ от 25 ГГц до 140 ГГц.

Результаты проведённых при участии автора экспериментов являются первыми измерениями магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе DTN при $T < T_N$ и дополняют результаты высокочастотного ЭПР в парамагнитной фазе ($T > T_N$) в области частот ниже 150 ГГц. В ходе проведённых экспериментов систематически не изучалось влияние отклонения поля от оси симметрии, что, как показали более поздние детальные опыты [295], привело к появлению неучтенных эффектов. Далее результаты проведённых при участии автора опытов обсуждаются с учётом этих факторов.

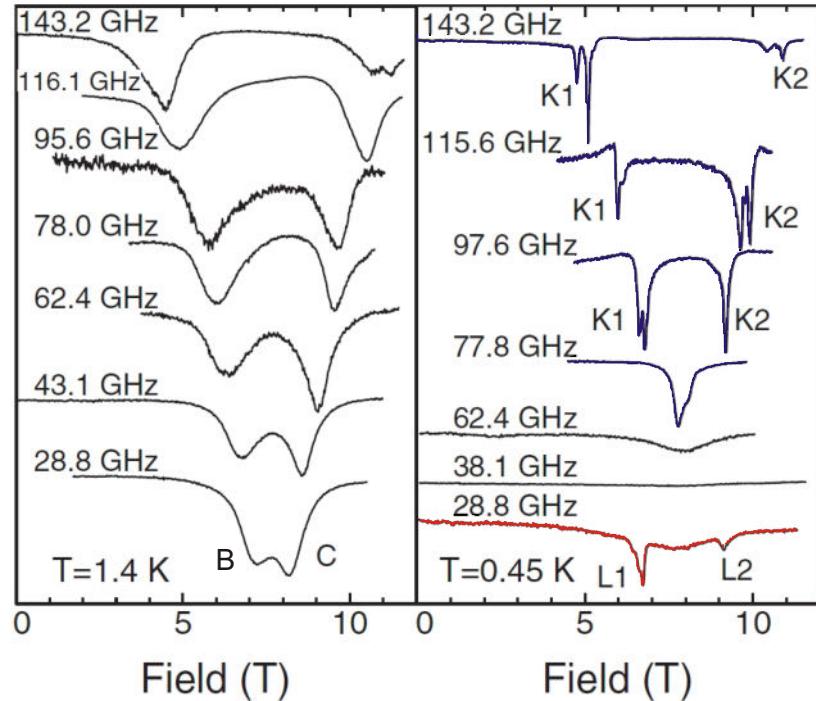


Рис. 11.6: Примеры спектров резонансного поглощения на различных частотах в DTN при 1.4 K ($T > T_N$) и при 0.45 K ($T < T_N$) при $H_{c1} < H < H_{c2}$. Поле с точностью установки образца направлено вдоль тетрагональной оси.

11.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

11.3.1 Моды магнитного резонанса в DTN

Примеры спектров резонансного поглощения в DTN при температуре 1.4 K и 0.45 K приведены на рисунке 11.6, а построенные по этим данным частотно-полевые диаграммы показаны на рисунке 11.7. При $T = 1.4\text{ K}$ образец во всех полях остаётся в парамагнитном состоянии, а при $T = 0.45\text{ K}$ в интервале полей от примерно 2.5 Тл до примерно 12 Тл образец переходит в индуцированное полем антиферромагнитно упорядоченное состояние.

В парамагнитном состоянии наблюдаются две компоненты спектра резонансного поглощения, обозначенные “B” и “C” (рис. 11.6). Эти спектральные компоненты качественно соответствуют переходам между подуровнями спина $S = 1$ в кристаллическом поле (см. рис. 2.1), с ростом частоты спектральные компоненты “разъезжаются”: компонента “B” смещается в сторону меньших полей, а компонента “C” в сторону больших полей. Частотно-полевые диаграммы для магнитного резонанса в DTN представлены на рисунке 11.7. Наблюданная при $T = 1.4\text{ K}$ картина резонансного поглощения дополняет данные высокочастотного магнитного резонанса из работы [301].

Линейная экстраполяция результатов высокочастотного ЭПР [301] предсказывает зануление частоты магнитного резонанса в поле $H_c(q = 0) = \varepsilon(q = 0)/(g\mu_B) \approx 85\text{ кЭ}$. По рис. 11.7 вид-

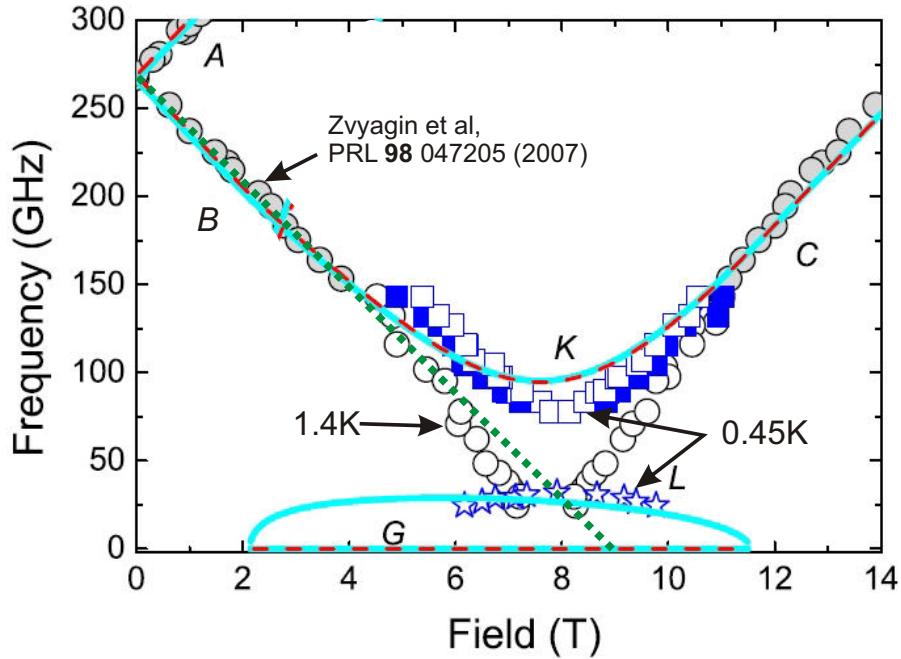


Рис. 11.7: Частотно-полевая диаграмма для магнитного резонанса в DTN. Серые символы — высокочастотные данные из [301]. Кривые — модельное описание в модели среднего поля А.Колежука [294], красные пунктирные кривые — расчёт в отсутствие взаимодействия между вложенными антиферромагнетиками, сплошные кривые — с учётом такого взаимодействия. Пунктирная зелёная прямая — линейная экстраполяция низкополевой зависимости $f(H)$.

на небольшая нелинейность частотно-полевых зависимостей для мод “В” и “С”: наблюдаемая частота магнитного резонанса оказывается *ниже* экстраполяции. Аналогичная нелинейность наблюдалась и в работе [295] независимо от степени подкоса образца относительно поля. Для свободного спина $S = 1$ в присутствии одноионной анизотропии в точной ориентации поля зависимость частоты магнитного резонанса от поля в окрестности точки пересечения спиновых подуровней линейна, а при отклонении поля от оси анизотропии возникает “расталкивание” подуровней и зависимость $f(H)$ отклоняется *вверх* от линейной экстраполяции низкополевых данных. Возможной причиной этой нелинейности является начинаяющаяся выше первого критического поля перестройкам спектра возбуждений в парамагнитной фазе: первое критическое поле $H_{c1} \approx 20$ кЭ соответствует закрытию щели в спектре при $k = \pi/a$, а ЭПР-активные переходы наблюдаются при $k = 0$ в вершине дисперсионной кривой. Компактного последовательного объяснения этой нелинейности автору неизвестно.

При охлаждении до 450 мК в интервале полей от примерно 2 Тл до примерно 12 Тл образец DTN оказывается в антиферромагнитно-упорядоченном состоянии (см. фазовую диаграмму на рис. 11.3). При этом спектры резонансного поглощения изменяются: на частотах выше примерно 80 ГГц наблюдается две более узкие компоненты поглощения “К1” и “К2”, в интервале частот от

30 до 80 ГГц резонансного поглощения не наблюдается, а ниже 30 ГГц наблюдалось две узких компоненты поглощения “L1” и “L2”. Минимальная частота высокочастотной моды магнитного резонанса в упорядоченной фазе Δ_{AFMR} зависит от температуры (рис. 11.8), её значения при нескольких температурах были определены по измеренным частотно-полевым диаграммам и по исчезновению сигнала поглощения в фиксированном поле 8 Тл при понижении температуры .

Компоненты низкотемпературного спектра поглощения демонстрируют также присутствие небольшого расщепления. В поздних исследованиях Т.Солдатова и др. [295] не наблюдалось расщепления высокочастотных и низкочастотных мод низкотемпературного магнитного резонанса, что позволяет предположить о связи наблюданного расщепления с присутствием сросшихся кристаллов в исследованном образце.

Для интерпретации этих результатов была применена разработанная А.Колежуком модель среднего поля, предполагающая, что спиновая волновая функция DTN может быть представлена как произведение одноузельных волновых функций, в которых смешиваются все три проекции спина [294]. Эта модель успешно описывает частотно-полевые зависимости ниже первого критического поля и верхнюю ветвь частотно-полевой зависимости в упорядоченной фазе (моды K1, K2), но предсказывает чисто голдстоуновскую моду с нулевой частотой между критическими полями (см. пунктирные кривые на рис. 11.7). Наблюданная низкочастотная мода объяснялась как результат “расталкивания” мод колебаний в двух вложенных антиферромагнетиках: объёмноцентрированную структуру DTN (рис. 11.1) ниже точки Нееля можно представить как два вложенных антиферромагнетика на тетрагональной решётке, взаимодействие между которыми может привести к расщеплению мод (сплошные кривые на рис. 11.7). Однако, дальнейшие исследования магнитного резонанса в антиферромагнитной фазе DTN, проведённые без участия автора Т.Солдатовым и др. [295], показали, что наблюдаемые низкочастотные моды “L1” и “L2” связаны с небольшим (несколько градусов) подкосом образца относительно поля, а высокочастотная ветвь частотно-полевой зависимости слабо подвержена влиянию подкоса образца.

Существенным экспериментальным результатом работы с участием автора [294], подтверждённым дальнейшими исследованиями, является обнаружение преобразования частотно-полевых зависимостей в DTN при переходе в индуцированную полем антиферромагнитно-упорядоченную фазу с формированием щели высокочастотной моды магнитного резонанса Δ_{AFMR} конечной величины и определение зависимости этой щели от температуры (рис. 11.8).

11.3.2 Модельное описание мод магнитного резонанса в DTN

Частоты магнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе DTN вычислялись с помощью различных подходов теоретически А.Колежуком [294] и А.Щербаковым и О.Утёсовым [303], однако эти описания не давали компактных аналитических выражений для частот магнитного резонанса и не определяли вида их зависимости от параметров обменного взаимодействия и одноионной анизотропии. Здесь предлагается развитая автором [296] интерпрета-

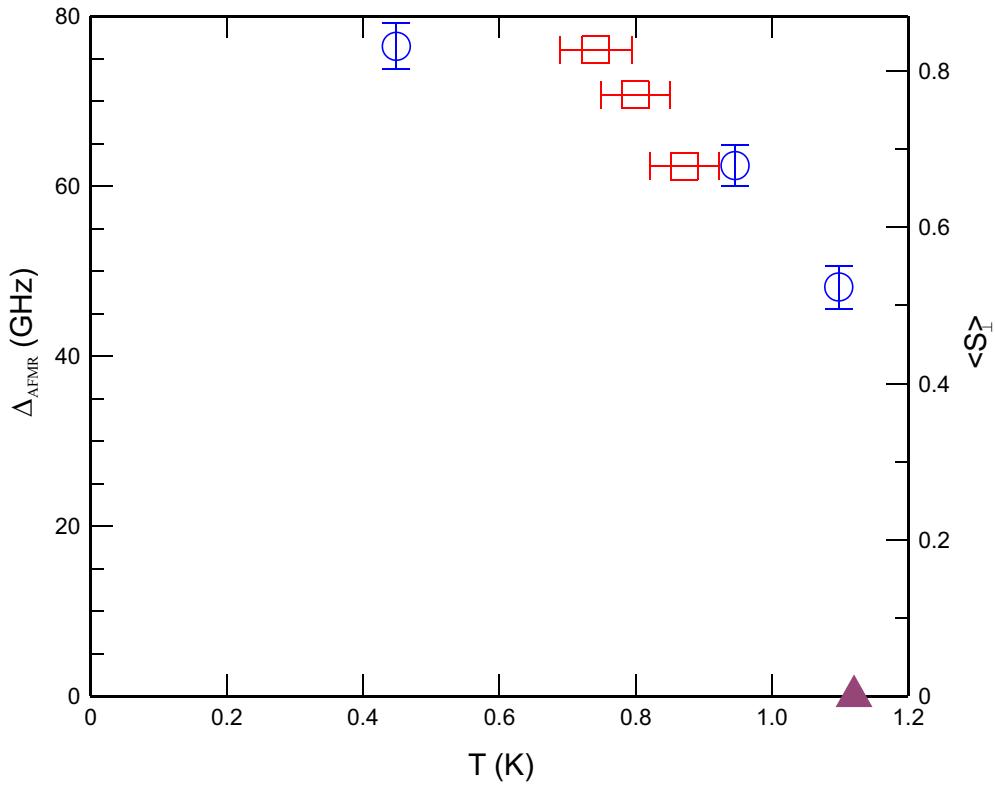


Рис. 11.8: Зависимость значения щели в спектре магнитного резонанса DTN Δ_{AFMR} от температуры. Открытые символы: квадраты соответствуют ЭПР экспериментам со сканированием температуры на фиксированной частоте, кружки соответствуют ЭПР экспериментам по измерению частотно-полевой зависимости магнитного резонанса при фиксированной температуре. Закрашенный треугольник на оси температур — значение температуры перехода в упорядоченное состояние по работе [112]. На правой оси отложена расчётная величина поперечной компоненты спина в упорядоченной фазе, связанная с величиной щели соотношением (11.9).

ция частот магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе низкотемпературного парамагнетика со спином $S = 1$ DTN, использующая комбинацию получаемой в пределе сильной связи эффективной модели и классической теории антиферромагнитного резонанса. Этот подход позволяет проследить характерную зависимость частот магнитного резонанса от параметров микроскопической модели, а также объясняет количественно наблюдаемые в подкошенной ориентации поля эффекты и их зависимость от магнитного поля.

Модель использует микроскопический гамильтониан спиновой цепочки в DTN в виде (11.1). Для $D \gg J$ дисперсия спиновых возбуждений может быть найдена в рамках теории возмущений для $\mathbf{H} \parallel Z$ в полях, меньших поля закрытия щели. В работе [304] спектр возбуждений в нулевом поле вычислен до третьего порядка по (J/D) для $S = 1$ (в работе [305] аналогичный результат получен для произвольного спина), учёт магнитного поля трудностей не представляет так как в точной ориентации S_z остаётся хорошим квантовым числом. Спектр одночастичных возбуждений в поле, большем поля насыщения, находится точно (вычисления с учётом межцепочечных взаимодействий приведены в [301]).

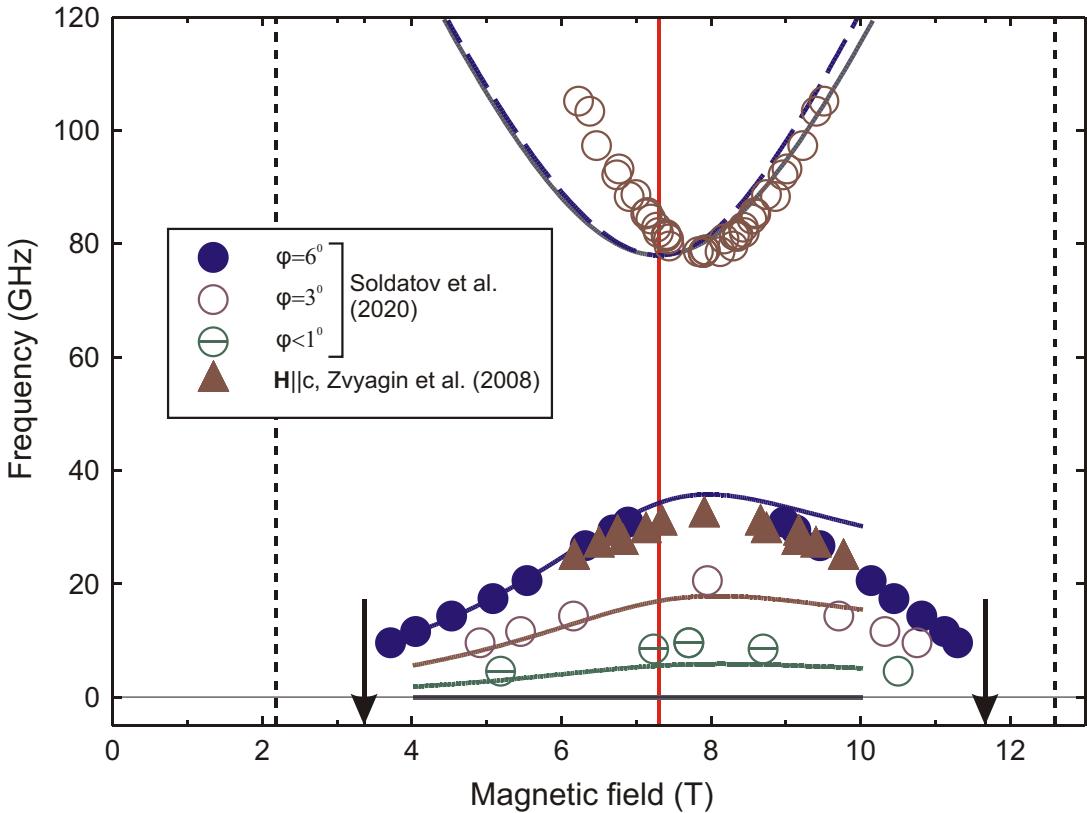


Рис. 11.9: Сравнение модельного расчёта частот антиферромагнитного резонанса в DTN с экспериментальными результатами работ [295] (кружки) и [294] (треугольники). Вертикальная сплошная линия отмечает поле H_0 , вертикальные пунктирные линии отмечают экспериментально измеренные значения критических полей H_{c1} и H_{c2} , стрелки показывают расчётные значения критических полей по уравнениям (11.2), (11.3). Кривые - модельный расчёт для указанных в тексте параметров. Для нижней ветви магнитного резонанса кривые снизу вверх соответствуют углам отклонения поля 0° , 1° , 3° и 6° , соответственно. Для верхней ветви показан расчёт для угла отклонения поля 0° (сплошная кривая) и 6° (пунктирная кривая).

Критические поля могут быть найдены как значения поля, в котором в минимуме спектра на $(ka) = \pi$ энергия возбуждения обращается в ноль [301, 306]:

$$g\mu_B H_{c1} = D - 2J + \frac{J^2}{D} + \frac{J^3}{2D^2} \quad (11.2)$$

$$g\mu_B H_{c2} = D + 4J \quad (11.3)$$

В пределе $D \gg J$ поля H_{c1} и H_{c2} близки. Рассмотрение спиновой цепочки в интервале $H_{c1} < H < H_{c2}$ при этом может быть сделано в рамках проецирования волновых функций ионов никеля на два близких одноионных уровня $S_z = 0$ и $S_z = 1$. Такую двухуровневую систему формально можно описать псевдоспином $T = 1/2$, сопоставив $T_z = -1/2$ с $S_z = 0$ и $T_z = 1/2$ с $S_z = 1$ [306]. Правила преобразования спиновых операторов при установлении этого соответствия:

$$S_z = T_z + 1/2 \quad (11.4)$$

$$S^\pm = \sqrt{2}T^\pm \quad (11.5)$$

После такой замены для поля $\mathbf{H}||Z$ гамильтониан (11.1) преобразуется с линейной по J/D точностью в гамильтониан псевдоспиновой цепочки:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & 2J \sum_i \left(T_{x,i}T_{x,i+1} + T_{y,i}T_{y,i+1} + \frac{1}{2}T_{z,i}T_{z,i+1} \right) + \\ & + (J + D - g\mu_B H) \sum_i T_{z,i} + N \frac{2J + D - g\mu_B H}{2} \end{aligned} \quad (11.6)$$

Таким образом, задача свелась к однородной цепочке спинов $S = 1/2$ с сильной XY-анизотропией спин-спинового взаимодействия в эффективном магнитном поле $H_{eff} = H - (J + D)/(g\mu_B)$. Эффективное поле оказывается равным нулю в поле

$$H_0 = (J + D)/(g\mu_B),$$

которое в первом порядке теории возмущений равно полусумме критических полей. Отметим здесь также, что в пределе $D \gg J$ наблюдаемые при $H < H_{c1}$ ЭПР-активные переходы при $k = 0$ будут иметь частоты

$$hf = \left(D + 2J + \frac{J^2}{D} - \frac{J^3}{2D} \pm g\mu_B H \right)$$

и в парамагнитной фазе резонансная частота будет занулиться в поле $H_0^{(PM)} = \left(D + 2J + \frac{J^2}{D} - \frac{J^3}{2D} \right)/(g\mu_B)$ близком, но не совпадающем с H_0 . Аналогично, экстраполяция к нулю высокополевой моды ЭПР ($k = 0$) при $H > H_{c2}$

$$hf = (g\mu_B H - D)$$

занулится в поле $H_0^{(HF)} = D/(g\mu_B)$ [301], отличном от H_0 и H_{c2} .

Межцепочечное обменное взаимодействие после аналогичного преобразования также примет вид взаимодействия с XY-анизотропией. Тогда в поле H_0 мы получим при $T = 0$ эквивалентный исходной задаче трёхмерный упорядоченный антиферромагнетик с сильной анизотропией типа “лёгкая плоскость” в нулевом эффективном поле.

При отклонении значения приложенного поля от H_0 получим эквивалентную задачу об антиферромагнетике типа “лёгкая плоскость” в поле $H_{eff} = H - H_0$, приложенном вдоль оси Z .

При этом поля H_{c1} и H_{c2} , в этом приближении симметрично расположенные относительно H_0 , будут иметь смысл поля насыщения для эквивалентной модели. Собственные частоты (частоты антиферромагнитного резонанса) для антиферромагнетика типа “лёгкая плоскость” могут быть вычислены для сильной анизотропии в рамках модели подрешёток [199, 200]: одна собственная частота такого антиферромагнетика остаётся равной нулю, а вторая зависит от поля щелевым образом

$$f = \sqrt{(\gamma H_{eff})^2 + \Delta_{AFMR}^2}, \quad (11.7)$$

где $\gamma = g\mu_B/h$ гиромагнитное отношение. Первая (нулевая) собственная частота соответствует ожидаемой голдстоуновской mode, вторая частота, описываемая уравнением (11.7) — наблюдаемой в работах [294, 295] ветви спектра с щелью 78 ГГц при $T = 0.45\text{K}$.

В рамках модели подрешёток, пренебрегая слабыми межцепочечными взаимодействиями, величина щели в спектре возбуждений легкоплоскостного антиферромагнетика Δ может быть связана с параметрами XY-анизотропии эффективной модели (11.6) и величиной параметра порядка [199, 200, 306]:

$$\Delta = \gamma \sqrt{2H_A H_E}, \quad (11.8)$$

где обменное поле $H_E = 4J\mu/(g^2\mu_B^2)$ и поле анизотропии $H_A = J\mu/(g^2\mu_B^2)$, μ — средняя намагниченность подрешётки. Отсюда $\Delta = 2\sqrt{2}(J/h)\langle t_\perp \rangle$, где $\langle t_\perp \rangle$ — средняя проекция псевдоспина на плоскость XY . С учётом подстановки (11.5) получаем связь с поперечной компонентой реального спина

$$\Delta = \frac{2J}{h}\langle S_\perp \rangle \quad (11.9)$$

Таким образом, величина щели Δ для верхней ветви магнитного резонанса в упорядоченной фазе определяется в основном внутрицепочечным обменным интегралом J , в то время как положение минимума этой ветви в основном определяется константой одноионной анизотропии D .

Зависимость щели Δ от температуры была изучена в работе [294]. По этим данным можно восстановить зависимость параметра порядка от температуры в поле 8 Тл (рис. 11.8). Полученный результат качественно непротиворечив: получаются значения $\langle S_\perp \rangle < 1$.

Рассмотрим теперь случай, когда магнитное поле отклонено от оси Z на небольшой угол Θ к оси X . При небольших углах отклонения поля от оси Z индуцированное полем антиферромагнитно-упорядоченное состояние не исчезает, хотя критические поля немного изменяются [307]. С линейной по Θ точностью после перехода к псевдоспиновым операторам зеемановская часть гамильтониана (11.6) примет вид

$$\mathcal{H}_Z = -g\mu_B H_{eff} \sum_i T_{z,i} - \sqrt{2}g\mu_B H\Theta \sum_i T_{x,i} \quad (11.10)$$

То есть, возникает добавка, определяемая *полным внешним полем*, направленная в “лёгкой плоскости”. Мы будем считать эту добавку малой: $g\mu_B H\Theta \simeq D\Theta \ll J \ll D$.

Если внешнее поле равно H_0 , то компоненты эффективного поля вдоль оси симметрии нет и получается эквивалентная задача об антиферромагнетике типа “лёгкая плоскость” в поле, приложенном в плоскости. Собственные частоты такого антиферромагнетика [199, 200] $f_1 = \gamma H$ и $f_2 = \Delta$. Таким образом, мы получаем количественный ответ для возникающей в поле $H_0 \approx (H_{c1} + H_{c2})/2$ частоты нижней ветви спектра магнитного резонанса:

$$f_1(\Theta) = \sqrt{2}\gamma H_0 \Theta \quad (11.11)$$

Подчеркнём, что в отличии от интерпретации щели в верхней ветви магнитного резонанса, этот результат не зависит от величины индуцированного полем параметра порядка.

При отклонении амплитуды внешнего поля от H_0 эффективное поле окажется наклонено в плоскости XZ : $\mathbf{H}_{eff} = (\sqrt{2}H\Theta; 0; (H - H_0))$ и можно воспользоваться известным выражением для частот магнитного резонанса [199]

$$\frac{(\gamma H_{eff,x})^2}{f^2} + \frac{(\gamma H_{eff,z})^2}{f^2 - \Delta^2} = 1 \quad (11.12)$$

откуда

$$\begin{aligned} f_1^2 &= \frac{1}{2} [\Delta^2 + 2(\gamma H\Theta)^2 + \gamma^2(H - H_0)^2 \pm \\ &\quad \pm \sqrt{(\Delta^2 + 2(\gamma H\Theta)^2 + \gamma^2(H - H_0)^2)^2 - 8\Delta^2(\gamma H\Theta)^2}] \end{aligned} \quad (11.13)$$

Предложенная модель фактически использует для описания упорядочения классическое приближение среднего поля для двухподрешёточного антиферромагнетика. В этом приближении намагниченность антиферромагнетика должна меняться линейно по полю вплоть до поля насыщения. Из-за сильной одномерности DTN при приближении к критическим полям намагниченность меняется нелинейно [3, 299, 301], причём отклонения от линейной зависимости возникают несимметрично при увеличении и уменьшении поля. Такая асимметрия наблюдаемых свойств по сравнению с предсказаниями модели связана с ограниченной точностью использованного линейного по (J/D) приближения. Таким образом предложенная модель применима только в ближайшей окрестности поля H_0 , которая может быть оценена как область полей, в которой зависимость намагниченности от поля [301] линейна: это интервал полей от 4 до 10 Тл. Расширение области применимости модели потребует одновременно и учёта следующих порядков по (J/D) при переходе к псевдоспиновому представлению, и учёта одномерности спиновой подсистемы DTN. Однако, можно предсказать, что частота нижней ветви будет обращаться в ноль в критических полях H_{c1} и H_{c2} , являющихся полями насыщения эквивалентной модели.

Сравнение модельных кривых с экспериментальными данными из работы [295] показано на рисунке 11.9. Модельные кривые построены без дополнительных подгоночных параметров, использовались значения параметров $D = 8.9$ К, $J = 2.2$ К, $g = 2.26$ ($\gamma = 3.16$ ГГц/кЭ) [301], для которых $H_0 = 73$ кЭ (полусумма экспериментально измеренных значений H_{c1} и H_{c2} равна 74 кЭ) и экспериментально измеренное значение $\Delta = 78$ ГГц [294, 295]. Вычисление модельных кривых проводилось для углов отклонения поля $0^\circ, 1^\circ, 3^\circ, 6^\circ$, указанных для экспериментальных данных в работе [295], этот угол устанавливается в эксперименте с точностью $\simeq 1\ldots 2^\circ$. Видно, что наблюдается хорошее согласие между модельными и экспериментальными данными.

Таким образом, получена наглядная модель, описывающая собственные частоты антиферромагнитного резонанса в квазиодномерной системе спинов $S = 1$ с сильной анизотропией типа “лёгкая плоскость” DTN в том числе и для случая слегка подкошенного относительно оси симметрии магнитного поля.

11.4 Выводы

При помощи спектроскопии магнитного резонанса изучена низкочастотная спиновая динамика в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе квазиодномерного спин-щелевого парамагнетика со спинами $S = 1$ с доминирующей одноионной анизотропией DTN. Обнаружено существование двух мод магнитного резонанса: высокочастотной (выше 78 ГГц) и низкочастотной (ниже 30 ГГц). В дальнейшем исследования Т.Солдатова и др. [295] показали, что низкочастотная мода антиферромагнитного резонанса связана с небольшим (несколько градусов) отклонением направления магнитного поля от тетрагональной оси симметрии.

Предложена простая модель описания частот антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе системы спинов $S = 1$ с доминирующей одноионной анизотропией, основанная на комбинации результатов приближения сильной связи и классической теории антиферромагнитного резонанса. В рамках этой модели получены компактные аналитические выражения для частот двух мод антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитной фазе, в том числе с учётом отклонения направления магнитного поля от оси симметрии кристалла. Показано, что минимальная частота высокочастотной моды антиферромагнитного резонанса определяется величиной внутрицепочечного обменного интеграла и величиной параметра порядка, а положение минимума высокочастотной ветви антиферромагнитного резонанса определяется параметрами одноионной анизотропии.

Результаты опубликованы [294], [296] (соответственно, [C9] и [C1], а также [СК3] из списка публикаций на стр. 11-12).

Часть V

Низкотемпературные парамагнетики с дефектами

Глава 12

Немагнитное разбавление двумерной системы связанных димеров РНСС

Для квазидвумерного спин-щелевого парамагнетика РНСС оказалось возможным вырастить изоструктурный аналог $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Br_{6y}Cl_{6(1-y)}$ с частичным замещением ионов хлора ионами брома. Такое немагнитное разбавление не изменяет количество магнитных ионов в кристалле, но, воздействуя на обменные связи, приводит к появлению случайно распределённых по кристаллу изменённых обменных связей.

В этой главе описываются полученные автором результаты о влиянии такого беспорядка в обменных связях на свойства спин-щелевого парамагнетика. Экспериментально обнаружено формирование при немагнитном разбавлении парамагнитных центров со спином $S = 1$, предположительно возникающих при двойном замещении ионов хлора в димере Cu_2Cl_6 . Обнаружено появление дополнительных каналов релаксации спиновой прецессии в немагнитно разбавленном РНСС:Br.

12.1 Структура и свойства РНСС:Br

Свойства квазидвумерного спин-щелевого парамагнетика РНСС $((C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6)$ подробно обсуждаются в Главе 6. Напомним, что величина щели в этом соединении $\Delta = 1.02$ мэВ, а дисперсия возбуждений в плоскости связана с присутствием не менее 6 существенных обменных связей.

Оказалось возможным вырастить образцы изоструктурного соединения с частичной (до 13% по номинальной концентрации в ростовом растворе) заменой хлора на бром $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Br_{6y}Cl_{6(1-y)}$ (для краткости, РНСС:Br). Для проверки реального состава образцов Д.Хювененом (ETH-Zürich) был предпринят детальный структурный анализ разбавленных образцов [308]. Оказалось, что параметры решётки линейно меняются с введением примеси, а заполнение бромом различных кристаллографических позиций различно и отличается от но-

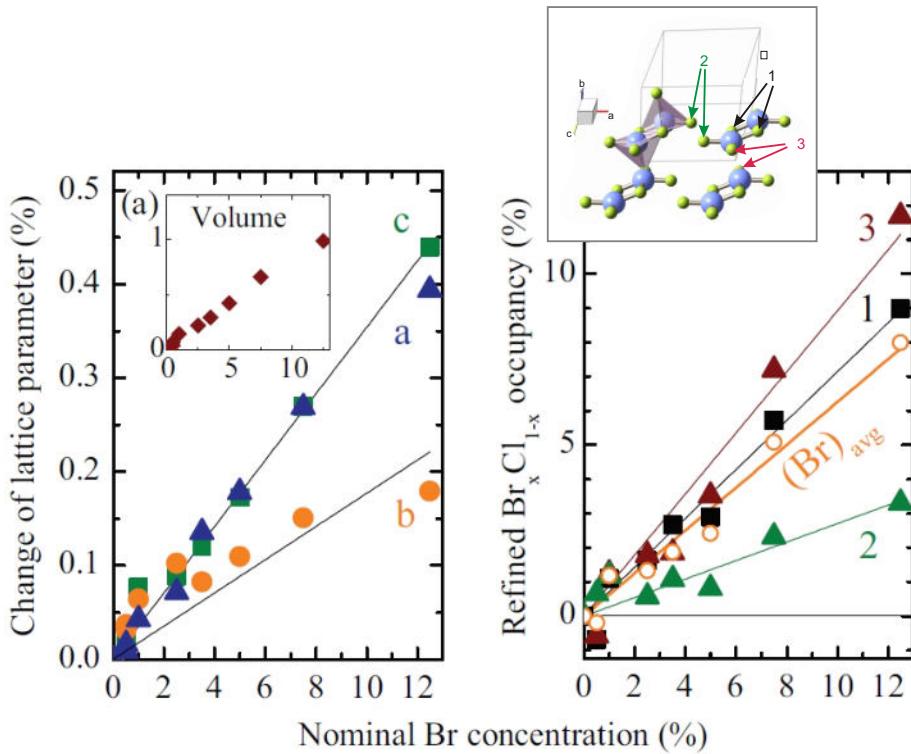


Рис. 12.1: Слева: Изменение параметров решётки PHCC:Br в зависимости от номинальной концентрации примеси брома. Справа: уточнённая по данным рентгеноструктурного анализа концентрация брома на различных позициях, на вставке — нумерация различных позиций галогена. На основе рисунка из [308].

минального (рисунок 12.1). Для удобства сравнения с опубликованными данными в качестве характеристики образца указывается номинальная концентрация брома, заложенная при росте кристалла.

Частичная замена галогенов влияет на магнитные свойства PHCC:Br и на спектр возбуждений. Щель в спектре сохраняется и несколько увеличивается с ростом концентрации брома, первое критическое поле также увеличивается, а поле насыщения немного уменьшается (рисунок 12.2) [308–310]. Выше первого критического поля в разбавленных образцах наблюдается формирование антиферромагнитного порядка, при высоких концентрациях брома наблюдается различие в поведении интенсивности магнитного брэгговского пика в зависимости от предыстории образца. Наблюданное уширение профилей неупругого рассеяния нейтронов с ростом концентрации брома (см. рис. 12.2) указывает на возникновение дополнительных центров релаксации при замещении хлора на бром.

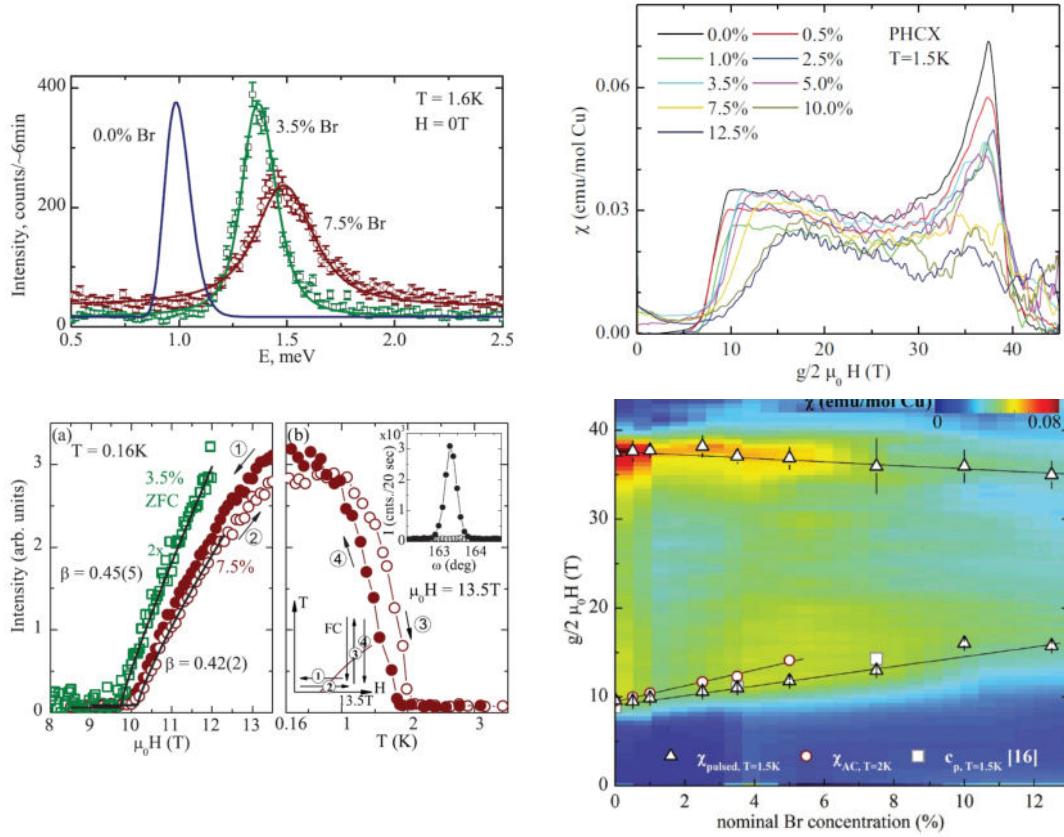


Рис. 12.2: Слева сверху: профили неупругого рассеяния нейтронов в образцах PHCC:Br в минимуме спектра для разных концентраций брома, данные для чистого ($C_4H_{12}N_2Cu_2Cl_6$) приведены по работе [232]. Слева внизу: зависимость интенсивности магнитного брэгговского пика от магнитного поля и от температуры. Справа: зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости от магнитного поля для разных концентраций брома (сверху) и фазовая диаграмма (x, H) (внизу).

12.2 Особенности подготовки образцов и проведения экспериментов

Монокристаллы PHCC:Br были выращены Д.Хювененом (ETH-Zürich) и Т.Янковой (МГУ, ETH-Zürich) из раствора аналогично процедуре роста чистого PHCC, как описано в [235]: пиперазин $C_4H_{10}N_2$ и $CuCl_2$ растворялись в смеси концентрированных кислот HCl и HBr , отношение количеств кислоты подбиралось в соответствии с желаемой номинальной концентрацией брома. Изоструктурные чистому PHCC кристаллы удавалось вырастить при номинальных концентрациях брома до 13%.

Все образцы PHCC:Br с номинальной концентрацией примеси $y < 12\%$ имеют развитую естественную огранку, аналогичную номинально чистому PHCC (см. рис. 6.1). В экспериментах по спектроскопии магнитного резонанса использовались образцы объёмом около 10 mm^3 .

Основной целью измерений в квазидвумерном антиферромагнетике PHCC:Br с частичным

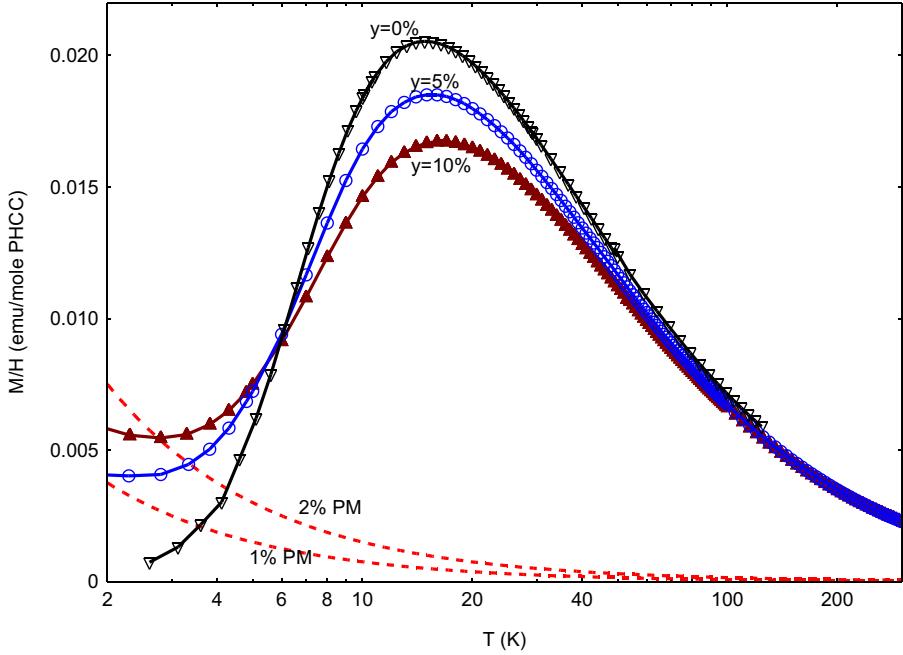


Рис. 12.3: Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образцов PHCC:Br с номинальной концентрацией примеси замещения брома $y = 0, 5, 10\%$. Символы — экспериментальные данные, пунктирные кривые — расчётные значения для парамагнетика с $g = 2.0$ и $S = 1/2$ с указанной относительной концентрацией спинов (относительно концентрации магнитных ионов меди в $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$).

замещением ионов галогена являлся поиск влияния такого замещения на свойства и спиновую динамику спин-щелевого парамагнетика в сравнении с чистым $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$. Поэтому все образцы с частичной заменой хлора на бром изучались в одной, наиболее удобной для монтажа, ориентации поля $\mathbf{H} \parallel a^*$ (поле приложено перпендикулярно к развитой плоскости образца).

12.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

12.3.1 Магнитная восприимчивость PHCC:Br

Температурная зависимость магнитной восприимчивости для используемых в опытах по ЭПР-спектроскопии образцов PHCC:Br с различными степенями разбавления была измерена Д.Хювоненом (ETH-Zürich), полученные данные показаны на рисунке 12.3.

Высокотемпературные (выше 150 K) значения магнитной восприимчивости для образцов с разным содержанием брома практически совпадают друг с другом, что подтверждает сохранение количества магнитных ионов в системе. С ростом уровня немагнитного разбавления амплитуда восприимчивости в максимуме достаточно заметно уменьшается: так как количество магнитных ионов осталось неизменным, такое уменьшение можно качественно интерпретировать как усиление антиферромагнитных взаимодействий, что коррелирует с наблюдаемым в

Таблица 12.1: Концентрация парамагнитных центров ($g = 2.0$, $S = 1/2$), соответствующая наблюдаемой низкотемпературной интенсивности компоненты “PM” спектра резонансного поглощения в PHCC:Br для различных уровней замещения хлора на бром

Номинальная концентрация примеси брома, %	Концентрация парамагнитных центров, дающих вклад в компоненту “PM”, % от числа ионов меди
0	0.09 ± 0.01
1	0.09 ± 0.01
5	0.06 ± 0.01
10	0.14 ± 0.01

опытах по неупругому рассеянию нейтронов ростом щели в PHCC:Br (рис. 12.2). При температурах ниже 10...15 K наблюдается быстрое вымораживание магнитной восприимчивости при охлаждении, что соответствует сохранению щели в спектре возбуждений. Наконец, при $T < 4$ K в образцах с частичной заменой хлора на бром наблюдается возникновение тенденции к росту магнитной восприимчивости при охлаждении в соответствии с законом Кюри, указывающее на присутствие в образцах небольшого количества парамагнитных центров, количество которых растёт с ростом уровня разбавления.

Величина низкотемпературного парамагнитного вклада соответствует концентрации парамагнитных центров, заметно меньшей концентрации немагнитной примеси замещения. Так, для номинальной концентрации примеси брома 10% (усреднённая реальная концентрация брома около 7%, см. рис. 12.1), наблюдаемая низкотемпературная восприимчивость соответствует примерно 1.5% парамагнитных центров с $S = 1/2$ и $g = 2.0$ на ион меди.

12.3.2 Моды магнитного резонанса в PHCC:Br

Спектры резонансного поглощения в PHCC:Br с близкой к максимальной номинальной концентрацией брома $y = 10\%$ при различных температурах показаны на рисунке 12.4. При температурах выше 5...6 K наблюдается одна главная линия магнитного резонанса с g -фактором близким к 2.0 (обозначена “TR” на рис. 12.4). При понижении температуры интенсивность этого сигнала поглощения понижается (см. вставку на рис. 12.4), что однозначно связывает эту линию поглощения с термоактивированными триплетными возбуждениями. При охлаждении на фоне вымерзающего сигнала магнитного резонанса становится различим сигнал поглощения нерегулярной формы, связанный с какими-то магнитными дефектами в образце (обозначен “PM” на рис. 12.4).

Вымерзание интенсивности резонансного поглощения в интервале температур от 6 до 15 K масштабируется на температурную зависимость магнитной восприимчивости (рис. 12.3). Это позволяет определить интенсивность резонансного поглощения в абсолютных единицах и определить количество магнитных примесей отвечающих за появление нерасщеплённого парамаг-

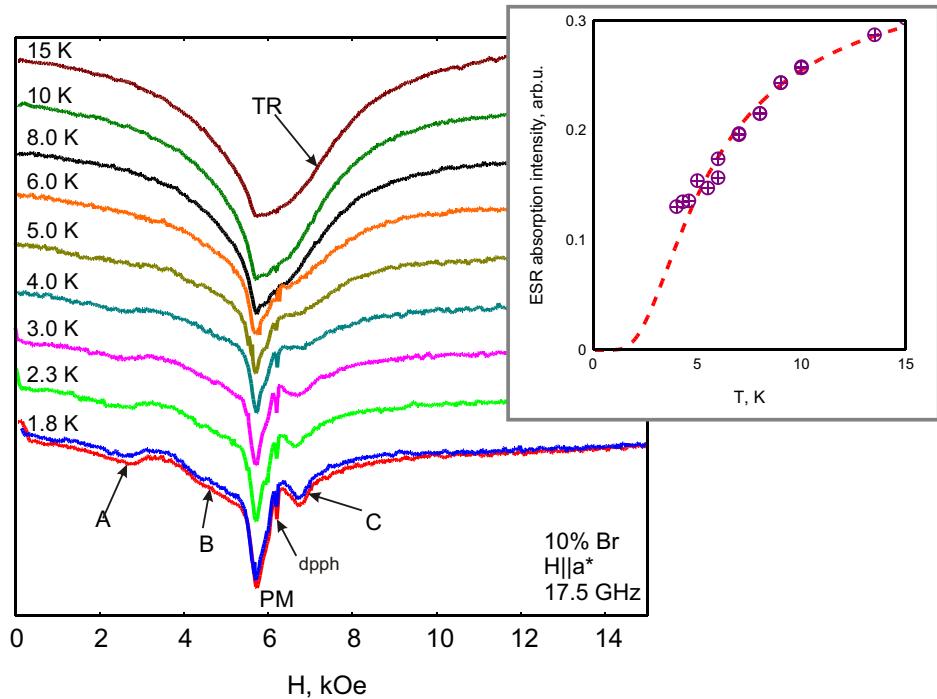


Рис. 12.4: Слева: спектры резонансного поглощения в РНСС:Br с номинальной концентрацией примеси брома $y = 10\%$ при различных температурах, $f = 17.5$ ГГц, $\mathbf{H} \parallel a^*$. Буквами отмечены различные компоненты поглощения: “TR” — высокотемпературный резонанс триплетных возбуждений основной матрицы, “PM” — нерасщеплённый сигнал магнитного резонанса от примесных центров, “A”, “B” и “C” — расщеплённый низкотемпературный сигнал магнитного резонанса от примесных центров, “dpph” — сигнал поглощения от маркера ДФПГ ($g = 2.00$). Справа: зависимость интегральной интенсивности сигнала поглощения от температуры при $T > 5$ К (до появления расщеплённых компонент поглощения). Символы — экспериментальные данные, пунктирная кривая — наилучшая подгонка в модели изолированного димера с щелью $\Delta = 10$ К (подгонка приводится для качественного сравнения).

нитного сигнала “PM”. Результаты такого сравнения показаны в Таблице 12.1, концентрация ответственных за компоненту “PM” парамагнитных центров составляет около 0.1% и не демонстрирует регулярной зависимости от количества вводимой примеси брома. То есть, компонента “PM” связана не с введением примесей, а с присущими процедуре роста образцов структурными дефектами или с загрязнением поверхности образца.

При охлаждении ниже 3 К связанный с триплетными возбуждениями сигнал поглощения практически исчезает, но начинает развиваться расщеплённый сигнал магнитного резонанса, соответствующий тонкой структуре спектра ЭПР спина $S = 1$, компоненты этого сигнала обозначены на рис. 12.4 как “A”, “B” и “C”. Напомним, что в номинально чистом образце РНСС при температуре 1.8 К не наблюдалось заметного сигнала поглощения от триплетных возбуждений: тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений быстро теряет интенсивность ниже температуры 3 К (см. рис. 6.10). То есть, наблюдаемые теперь при низких температурах компоненты спектра поглощения соответствуют не делокализованным триплетным возбуждениям, а

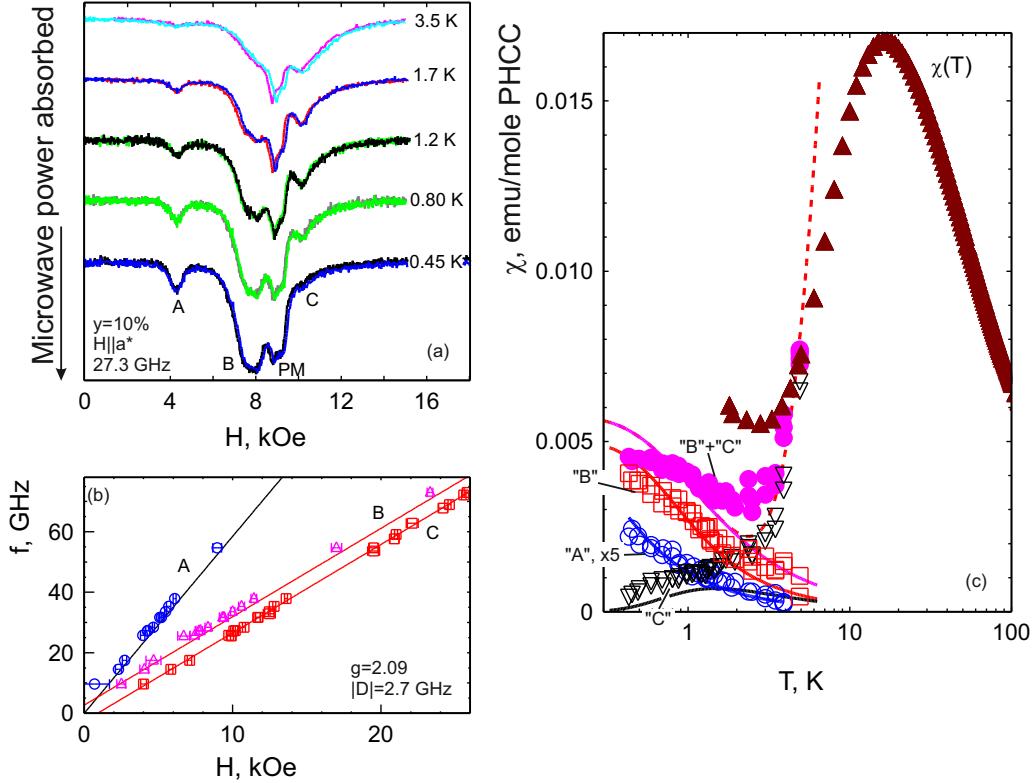


Рис. 12.5: (а) Температурная эволюция спектра резонансного поглощения в PHCC:Br с номинальной концентрацией брома 10% при температурах до 0.45 К, $\mathbf{H} \parallel a^*$, $f = 27.3$ ГГц. (б) Частотно-полевая диаграмма для компонент “А”, “В”, “С” низкотемпературного (0.45 К) сигнала поглощения. Прямые — модель эффективной одноионной анизотропии одноосного типа с $g = 2.09$ и $D_{eff} = 2.7$ ГГц. (с) Зависимость от температуры для магнитной восприимчивости (закрашенные треугольники) и масштабированные на температурную зависимость восприимчивости интенсивности компонент сигнала резонансного поглощения (другие символы), интенсивность двухквантового перехода “А” увеличена в 5 раз для наглядности. Кривые — модельные зависимости интенсивности для бесщелевого парамагнетика с $S = 1$ (см. текст).

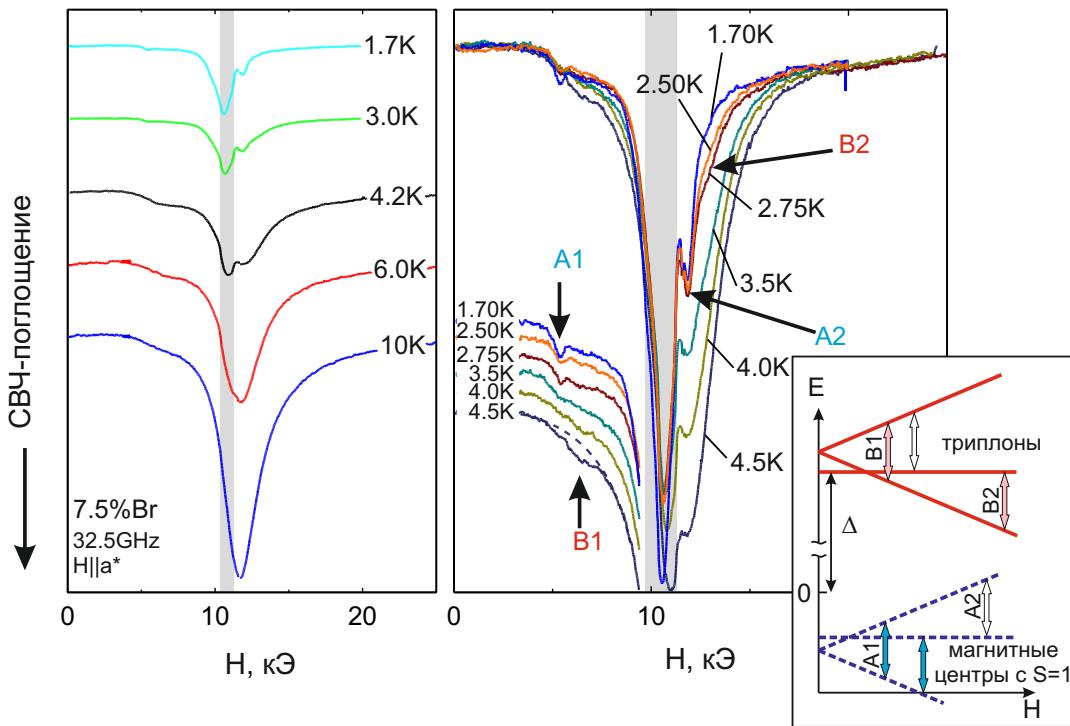


Рис. 12.6: Температурная эволюция спектров резонансного поглощения в РНСС:Br с номинальным содержанием примеси брома $y = 7.5\%$ в интервале температур от 1.7 до 10 К, $\mathbf{H} \parallel a^*$, $f = 32.5$ ГГц. Серой заливкой выделена область существования сигнала парамагнитного поглощения от неконтролируемых дефектов. Слева: сравнение спектров поглощения во всём температурном интервале. Справа: сравнение спектров поглощения в низкотемпературной части изученного интервала температур для демонстрации перехода от ЭПР термоактивированных тройплетных возбуждений к ЭПР локальных парамагнитных центров. На вставке - схема полевой зависимости спиновых подуровней для коллективных тройплетных возбуждений и бесщелевых локальных парамагнитных центров с $S = 1$. Хорошо видимые переходы обозначены на основной панели и на вставке "A1", "A2" для локальных парамагнитных центров и "B1", "B2" для тройплетных возбуждений. На вставке переходы из нижнего спинового подуровня отмечены закрашенными стрелками, не имеющие буквенного обозначения переходы между спиновыми подуровнями сливаются с линией поглощения от неконтролируемых дефектов.

некоторым возникающим в РНСС:Br при частичном замещении хлора на бром парамагнитным объектам со спином $S = 1$.

Наличие несвязанных с триплетными возбуждениями магнитных центров в РНСС:Br становится совершенно очевидным при дальнейшем охлаждении образца (рис. 12.5). Видно, что “двуухватовый” переход и компонента поглощения слева от положения “обычного” магнитного резонанса наращивают свою интенсивность при охлаждении не демонстрируя никаких признаков вымерзания. Измеренная при низких температурах частотно-полевая зависимость имеет вид типичный для спина $S = 1$ в кристаллическом поле [132]. Однако, наблюдаемое при $\mathbf{H} \parallel a^*$ расщепление компонент “B” и “C” оказывается почти вдвое меньше, чем расщепление аналогичных компонент тонкой структуры спектра ЭПР в чистом РНСС (5.3 ГГц против 9.2 ГГц, соответственно). Более того, при $\mathbf{H} \parallel a^*$ в чистом РНСС наибольшую интенсивность имеет компонента тонкой структуры, расположенная справа от поля обычного парамагнитного резонанса (см. рис. 6.10), в то время как в образце с частичным замещением хлора на бром в низкотемпературном спектре поглощения при $\mathbf{H} \parallel a^*$ доминирует компонента “B”, расположенная слева от поля обычного парамагнитного резонанса (рис. 12.5). Это позволяет заключить, что для $\mathbf{H} \parallel a^*$ эффективная анизотропия, приводящая к расщеплению сигнала поглощения от возникших при введении примеси центров со спином $S = 1$, отличается от эффективной анизотропии в чистом соединении и величиной, и знаком.

Оба типа расщеплённых сигналов магнитного резонанса (вымерзающий при охлаждении сигнал ЭПР триплетных возбуждений с разрешённой тонкой структурой и увеличивающий свою интенсивность сигнал ЭПР от парамагнитных центров со спином $S = 1$) могут наблюдаться одновременно в образцах с частичным замещением хлора на бром, как показано на рис. 12.6. При этом поля резонансного поглощения для связанных с триплетными возбуждениями компонент поглощения (“B1” и “B2”) и поля резонансного поглощения для связанных с формирующими парамагнитными центрами компонент поглощения (“A1” и “A2”) несколько отличаются, что непосредственно указывает на различие констант эффективной анизотропии для делокализованных триплетных возбуждений и формирующихся при замещении хлора на бром парамагнитных центров со спином $S = 1$.

Таким образом, температурная эволюция спектров резонансного поглощения в РНСС:Br позволяет выделить два типа резонансных мод, доминирующих при различных температурах: выше 5 К основным является сигнал резонансного поглощения, связанный с магнитным резонансом коллективных триплетных возбуждений, а ниже примерно 3 К основной сигнал магнитного резонанса связан с формированием парамагнитных центров со спином $S = 1$.

Появление при немагнитном разбавлении парамагнитных центров со спином $S = 1$ очень необычно: родительское соединение РНСС ($(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$) содержит только магнитные ионы Cu^{2+} со спином $S = 1/2$, разбавление не затрагивает магнитные ионы непосредственно, но при этом формируются парамагнитные центры со спином $S = 1$. Это является в неко-

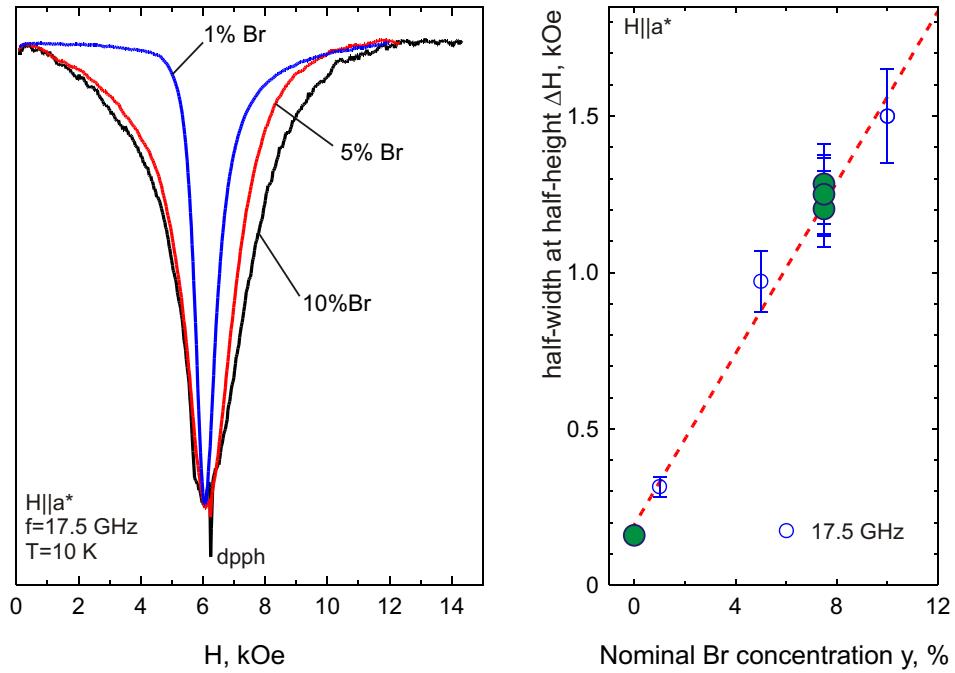


Рис. 12.7: Слева: сравнение спектров поглощения в PHCC:Br при $T = 10$ К на частоте 17.5 ГГц для нескольких уровней разбавления, спектры поглощения нормированы так, чтобы совпадали амплитуды поглощения в максимуме поглощения для наглядности. $\mathbf{H} \parallel a^*$. Справа: зависимость полуширины линии на полувысоте при $T = 10$ К от номинальной концентрации примеси брома для $\mathbf{H} \parallel a^*$. Отмеченные открытыми символами данные получены на частоте 17.5 ГГц, данные для чистого $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ ($y = 0\%$) приведены по результатам измерений на частоте 38 ГГц и 9.4 ГГц, данные для $y = 7.5\%$ приведены по результатам измерения на частотах 25...35 ГГц. Пунктирная прямая — эмпирическая подгонка $\Delta H = (0.14 + 0.19y)$ кЭ.

тором смысле антиподом известного для халдейновских парамагнетиков явления формирования степеней свободы со спином $S = 1/2$ на концах фрагмента спиновой цепочки из спинов $S = 1$ [160, 273, 275–277].

12.3.3 Влияние немагнитного разбавления на спиновую релаксацию

Как было показано выше, введение до 10% примеси замещения (брома вместо хлора) не приводит к появлению пропорционального количества парамагнитных центров в образце, а изменение величины магнитной восприимчивости и щели в спектре возбуждений при таком разбавлении указывает на изменение характеристик некоторых обменных связей в PHCC:Br. Действительно, замещение иона галогена на цепочке Cu-Cl-Cu, участвующей в формировании обменной связи по андерсоновскому механизму косвенного обменного взаимодействия [166], может привести к изменению величины обменного интеграла на этой связи. Возникающие изменённые обменные связи оказываются при этом случайно распределены по кристаллу.

Это локальное изменение обменных констант можно рассматривать как возмущение к задаче о распространении возбуждений в чистом PHCC, что, в свою очередь, можно интерпретировать

как возникновение случайно распределённого по решётке рассеивающего триплетные возбуждения потенциала. Наблюдаемый рост щели в спектре возбуждений РНСС:Br [308] может быть интерпретирован в рамках этого подхода как положительность среднего значения рассеивающего потенциала, приводящая к росту средней энергии триплетных возбуждений. Помимо этого, на изменённых обменных связях будут меняться и параметры анизотропных спин-спиновых взаимодействий, которые делают процессы рассеяния “неупругими” и приводят к релаксации спиновой прецессии (например, при замене одного иона хлора ионом брома исчезает центр инверсии на обменной связи и на этой связи будет разрешено взаимодействие Дзялошинского-Мории).

Сечение рассеяния триплетного возбуждения на такой неоднородности является некоторым параметром материала, тогда длина свободного пробега триплетного возбуждения может быть оценена как $l \simeq 1/(n\sigma)$, где n — эффективная концентрация рассеивающих центров, пропорциональная номинальной концентрации брома $n \propto y$. В этом случае ожидается линейная зависимость для связанного с частичной заменой хлора на бром вклада в ширину линии ЭПР:

$$\Delta H_{Br} \propto 1/l \propto n \propto y \quad (12.1)$$

Действительно, линейный по концентрации брома рост ширины линии магнитного резонанса наблюдается при $T = 10$ К (рисунок 12.7): с учётом связанного с другими механизмами релаксации вклада зависимость полуширины линии ЭПР от номинальной концентрации примеси при $\mathbf{H} \parallel a^*$ описывается эмпирическим соотношением

$$\Delta H = (0.14 + 0.19 \times y) \text{ кЭ},$$

где номинальная концентрация брома y выражена в процентах. Видно, что в случае РНСС:Br влияние созданных частичным замещением хлора на бром рассеивающих центров на скорость релаксации спиновой прецессии триплетных возбуждений оказывается очень сильным: уже при концентрации брома в два процента связанный с примесями канал релаксации оказывается доминирующим.

12.3.4 Формирование парамагнитных центров со спином $S = 1$

Другим интересным эффектом, возникающим при замещении в РНСС части ионов хлора на ионы брома, является формирование небольшого количества парамагнитных центров со спином $S = 1$. Анализ интенсивностей компонент низкотемпературного спектра ЭПР позволяет установить происхождение этих парамагнитных центров.

Для определения интенсивности компоненты “А”, “В” и “С” низкотемпературного спектра поглощения подгонялись линиями лоренцевой формы. Для “двухквантового” перехода (компоненты “А”) такая подгонка наиболее надёжна, так как эта компонента спектра поглощения

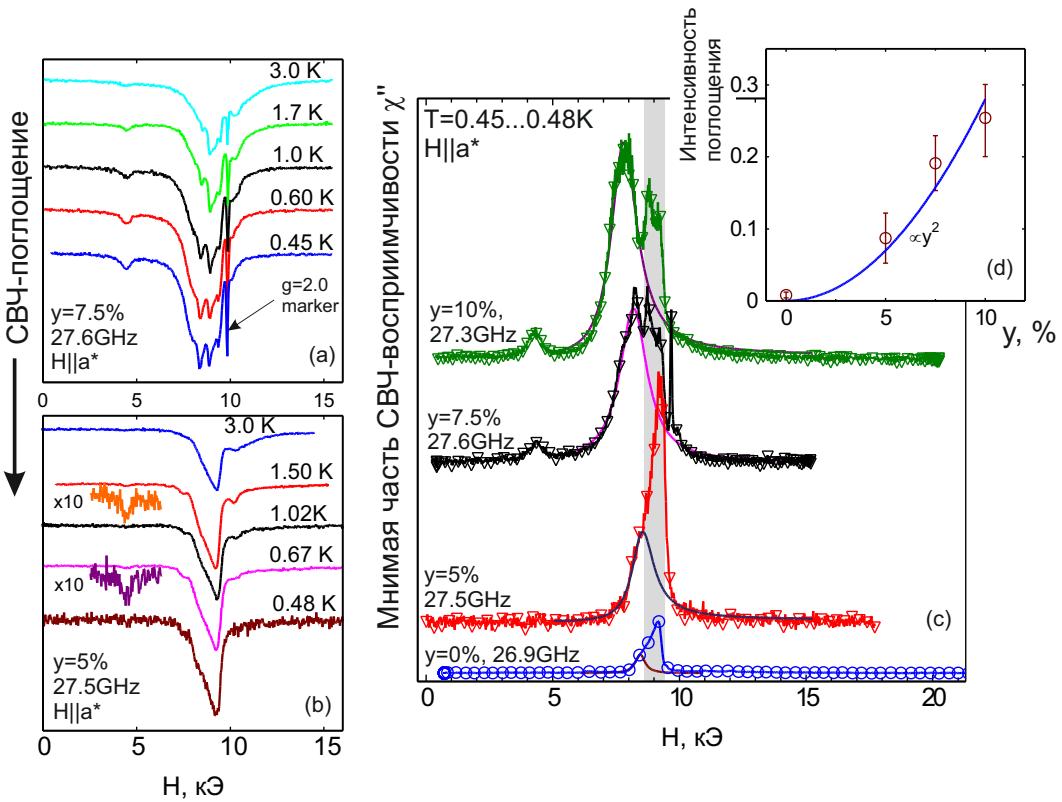


Рис. 12.8: (а), (б) Температурная эволюция спектров резонансного поглощения в PHCC:Br с номинальной концентрацией брома 7.5% и 5% при температурах до 0.45 К, $\mathbf{H} \parallel a^*$, $f = 27.5\ldots27.6$ ГГц. (с) Сравнение нормированной по измерению статической намагниченности мнимой части высокочастотной восприимчивости в образцах PHCC:Br с различным содержанием примеси брома при 0.45 К, $\mathbf{H} \parallel a^*$, $f = 27.5\ldots27.6$ ГГц.. Серая заливка отмечает область поглощения, связанного с неконтролируемыми дефектами, сплошные кривые — подгонка поглощения слева от сигнала неконтролируемых дефектов линией лоренцевой формы. (д) Зависимость интенсивности низкотемпературного сигнала поглощения от концентрации примеси брома, кривая — подгонка $I \propto y^2$.

хорошо отделена от всех других. Однако неопределённость условий возбуждения* перехода между подуровнями с $S_z = \pm 1$ не позволяет отмасштабировать интенсивность этой моды на статическую восприимчивость. Моды “B” и “C” соответствуют обычному парамагнитному резонансу в поперечно-поляризованном поле, поэтому их интенсивность может быть приведена к абсолютным единицам посредством сопоставления суммарной интегральной интенсивности резонансного поглощения с температурной зависимостью статической магнитной восприимчивости.

Интенсивности низкотемпературных компонент спектра ЭПР сравнивались с моделью невзаимодействующих центров со спином $S = 1$, описываемых эффективным гамильтонианом $D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\hat{\mathbf{S}}\mathbf{H}$, в нашем случае $D < 0$ (это соответствует более интенсивной компоненте “B”). При $\mathbf{H}||z$ энергия подуровня с $S_z = 0$ $E_0 = 0$, энергии подуровней с $S_z = \pm 1$ $E_{\pm} = D \pm g\mu_B H$. Тогда поля резонансного поглощения для мод “A”, “B” и “C” равны $h\nu/(2g\mu_B)$, $(h\nu - |D|)/(g\mu_B)$ и $(h\nu + |D|)/(g\mu_B)$. Если x — концентрация таких центров, то с учётом заселённости подуровней можно получить для интенсивностей компонент (см. вставку на рис. 12.6 для иллюстрации):

$$I_A \propto \frac{e^{(|D|+g\mu_B H)/T} - e^{(|D|-g\mu_B H)/T}}{1 + e^{(|D|-g\mu_B H)/T} + e^{(g\mu_B H+|D|)/T}} = \frac{sh\left(\frac{h\nu}{2T}\right)}{2e^{-|D|/T} + ch\left(\frac{h\nu}{2T}\right)} \quad (12.2)$$

$$I_B = x\mathcal{W} \frac{e^{(|D|+g\mu_B H)/T} - 1}{1 + e^{-(g\mu_B H-|D|)/T} + e^{(g\mu_B H+|D|)/T}} = x\mathcal{W} \frac{e^{h\nu/T} - 1}{1 + e^{2|D|/T} e^{-h\nu/T} + e^{h\nu/T}} \quad (12.3)$$

$$I_C = x\mathcal{W} \frac{1 - e^{-(g\mu_B H-|D|)/T}}{1 + e^{-(g\mu_B H-|D|)/T} + e^{(g\mu_B H+|D|)/T}} = x\mathcal{W} \frac{1 - e^{-h\nu/T}}{1 + e^{2|D|/T} e^{h\nu/T} + e^{-h\nu/T}} \quad (12.4)$$

здесь весовой множитель \mathcal{W} необходимо подобрать так, чтобы при высоких температурах суммарная интенсивность $I_B + I_C$ давала закон Кюри:

$$I_B + I_C \approx \frac{2}{3}x\mathcal{W} \frac{h\nu}{T} = x \frac{g^2\mu_B^2 N_A S(S+1)}{3T} \quad (12.5)$$

откуда для условий нашего эксперимента $\mathcal{W} = g^2\mu_B^2 N_A / (h\nu) \approx 1.25$ ед.СГС/моль РНСС.

Экспериментальные данные хорошо описываются в рамках этой модели (см. кривые на рис. 12.5), что указывает на отсутствие щели для возбуждения этой степени свободы. Интенсивности компонент “B” и “C” соответствуют концентрации центров со спином $S = 1$ равной $x = (0.004 \pm 0.001)$ на молекулу РНСС[†]. Рост интенсивности сигнала ЭПР выше 3 К хорошо моделируется термоактивационным вкладом с щелью 15 К (пунктирная кривая на рис. 12.5).

*Строгий ответ на этот вопрос требует информации об ориентации осей анизотропии, неизвестной для РНСС:Br, а также информации о распределении поляризаций в образце, так как “двуухквантовый” переход может наблюдаться в условиях параллельной накачки.

[†]Для сравнения с анализом статической восприимчивости (рис. 12.3) отметим, что с учётом множителя $S(S+1)$ спин $S = 1$ даёт вклад в восприимчивость в $8/3$ раз больший, чем спин $S = 1/2$. Поэтому найденная концентрация магнитных центров (0.2% на ион меди) даст вклад в статическую восприимчивость, соответствующий $\simeq 0.5\%$ центров со спином $1/2$ на ион меди, что разумно согласуется с наблюдаемым при номинальной концентрации примеси брома $y = 10\%$.

Аналогичная процедура по определению концентрации формирующихся при замещении галогена парамагнитных центров со спином $S = 1$ была проведена для всех изученных концентраций брома (рис. 12.8). Для исключения нелинейных искажений наблюдаемого сигнала при больших амплитудах сигнала резонансного поглощения напряжение детектора пересчитывалось в мнимую часть высокочастотной восприимчивости (см. уравнение (4.1)) и для определения концентрации магнитных центров использовались только данные при самой низкой температуре, когда вся интенсивность поглощения сосредоточена в компоненте “В”. Сигнал поглощения от этой компоненты выделяется надёжно при концентрации примеси выше 5%.

Зависимость интенсивности сигнала поглощения в компоненте “В” от номинальной концентрации примеси оказывается примерно квадратична (рис. 12.8). При номинальной концентрации брома $y = 10\%$ определённая в ЭПР-эксперименте концентрация центров со спином $S = 1$ составила $(0.4 \pm 0.1)\%$ на молекулу РНСС (или $(0.20 \pm 0.05)\%$ на атом меди). Это позволяет предположить, что парамагнитный центр со спином $S = 1$ возникает при одновременном замещении двух внутридимерных ионов хлора ионами брома (позиция Cl_1 по обозначениям [308], позиция 1 по рис. 12.1). Реальная заселённость этой позиции хлора ионами брома при $y = 10\%$ равна 7.5% [308] и вероятность двойного замещения в димере равна $(0.075)^2 = 0.56\%$, что очень близко к найденному значению концентрации парамагнитных центров.

В пользу такой модели говорят также особенности структуры РНСС: угол внутридимерной связи Cu-Cl-Cu равен 95.8° , то есть близок к 90° , так что химическое давление от замены галогена может заметно изменить этот угол и существенно изменить соответствующий обменный интеграл. В поддержку этого предположения можно также отметить, что анализ спектров элементарных возбуждений в чистом РНСС под гидростатическим давлением [239] показал, что именно внутридимерное обменное взаимодействие наиболее сильно изменяется при приложении гидростатического давления.

В литературе известны примеры, когда антиферромагнитные обменные связи при приложении гидростатического давления превращались в ферромагнитные [311] или даже происходила смена макроскопического антиферромагнитного упорядочения на ферромагнитное при приложении гидростатического [312] или химического [313] давления. Также можно вспомнить, что в номинально чистом спин-пайерлсовском соединении CuGeO_3 , в котором основные обменные связи антиферромагнитные, при низких температурах наблюдалось формирование парамагнитных дефектов со спектром ЭПР, характерным для спина $S = 1$ [314, 315], происхождение которых связывалось с границами структурных доменов с разной фазой димеризации цепочек.

Модель формирования парамагнитных центров со спином $S = 1$ в результате двойного замещения ионов хлора в димере может быть объединена с подходом, рассматривающим возникающие при замене галогена изменённые обменные связи как появление некоторого рассеивающего потенциала для триплетных возбуждений (см. 12.3.3). При малой концентрации примеси вызванные заменой галогена искажения обменных связей вносят случайный рассеивающий по-

тенциал в задачу о движении триплонов в матрице чистого РНСС. Возникающее “неупругое” (с релаксацией спина) рассеяние на неоднородностях оказывается существенным, поэтому ширина линии ЭПР растёт с ростом концентрации примеси (см. рис. 12.7). Возможность локализации триплонов в таком неоднородном потенциале требует отдельного анализа, но так как в РНСС обменные связи имеются во всех трёх измерениях, то может оказаться, что локализованных состояний в случайном потенциале, созданном одиночным замещением галогена, не будет. В случаях же, когда происходит одновременная замена двух ионов галогена в димере, возникает достаточно глубокая потенциальная яма, в которой локализуется один из триплетов, который и соответствует наблюдаемому центру со спином $S = 1$. В экстремальном пределе это соответствует возникновению сильной ферромагнитной связи в димере Cu_2Cl_6 с двойным замещением.

12.3.5 Свойства образца РНСС:Br с полным замещением хлора на бром

Для проверки влияния замещения хлора бромом на обменные связи в РНСС:Br была предпринята попытка получения кристаллов с номинальным содержанием брома 100% (рост кристаллов методом медленного выпаривания раствора выполняла Т.Янкова, МГУ, ETH-Zürich). Выросшие кристаллы имели форму тонких “хлопьев” с размером плоской стороны несколько миллиметров и толщиной менее 0.1 мм (см. рис. 12.9). По данным рентгеновской дифракции, структура этих кристаллов отличается от кристаллической структуры РНСС: для полученных 100%-бромированных образцов определяется моноклинная группа $P2(1)/c$ (C_{2h}^5) (в то время как симметрия кристалла РНСС триclinная) с постоянными решётками $a = (13.2865 \pm 0.0009)$ Å, $b = (7.1005 \pm 0.0003)$ Å и $c = (12.3867 \pm 0.0006)$ Å и углом $\beta = (96.655 \pm 0.004)$ °, постоянные решётки a и c оказываются почти вдвое больше, чем в чистом РНСС.

Измерения намагниченности (рис. 12.9) показали, что если вычислять* молярную восприимчивость по молярной массе $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{Cu}_2\text{Br}_6)$ (гипотетически 100%-замещённого РНСС:Br), то результирующая высокотемпературная магнитная восприимчивость окажется примерно в 1.3 раза меньше ожидаемой для парамагнетика с $g = 2.0$ и $S = 1/2$. Это говорит о завышении молярной массы при расчёте, лучшее соответствие можно получить если предположить химическую формулу синтезированного соединения вида $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{CuBr}_4)$, но это предположение не подкреплено никакими структурными или химическими данными.

Определённая из температурной зависимости намагниченности при высоких (200-300 К) температурах температура Кюри-Вейса составила $\Theta = 17$ К (антиферромагнитный знак температуры Кюри-Вейса). Действительно, кривая $M(T)$ (рис. 12.9) отклоняется вниз от закона Кюри при температурах ниже 100 К, указывая на присутствие антиферромагнитных взаимодействий. Однако при дальнейшем охлаждении ниже примерно 10 К кривая $M(T)$ начинает быстро расти

*При измерении намагниченности на СКВИД-магнетометре MPMS измеряется полный магнитный момент образца, который потом делится на массу образца.

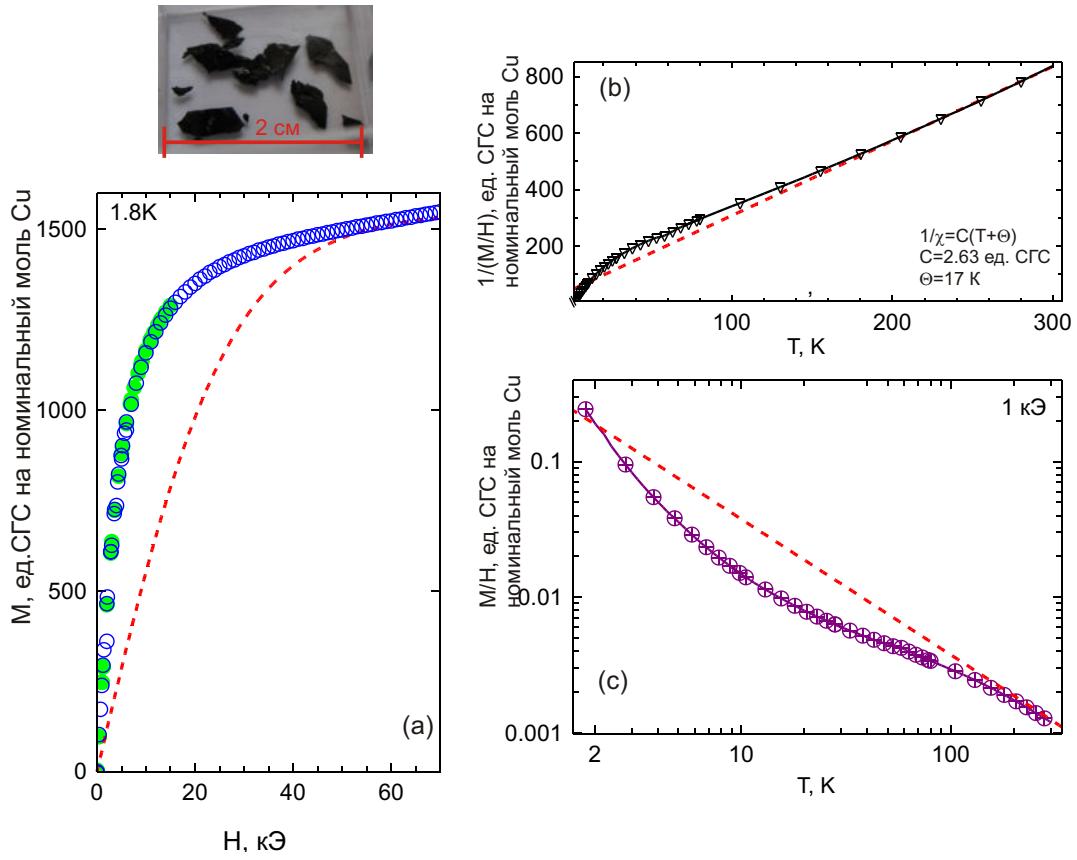


Рис. 12.9: Статические магнитные свойства образца PHCC:Br со 100% замещением хлора на бром. В верхнем левом углу: фотография образцов, масштабный отрезок имеет длину около 2 см. (а) Кривая намагничивания, измеренная при 1.8К, магнитное поле приложено в плоскости образца. Символы — экспериментальные данные, пунктирная кривая — кривая насыщения для парамагнетика с $g = 2.0$ и $S = 1/2$ с концентрацией спинов 28%. (б) Зависимость обратной восприимчивости от температуры. Символы — экспериментальные данные, пунктирная прямая — закон Кюри-Вейса с указанными на рисунке параметрами. (с) Зависимость измеренной в поле 1 кЭ магнитной восприимчивости от температуры, магнитное поле приложено в плоскости образца. Символы — экспериментальные данные, пунктирная прямая (в логарифмических координатах) — закон Кюри. На всех графиках пересчёт экспериментальных данных на моль ионов меди выполнен по молярной массе $(C_4H_{12}N_2)(Cu_2Br_6)$ (гипотетически 100%-замещённого PHCC:Br).

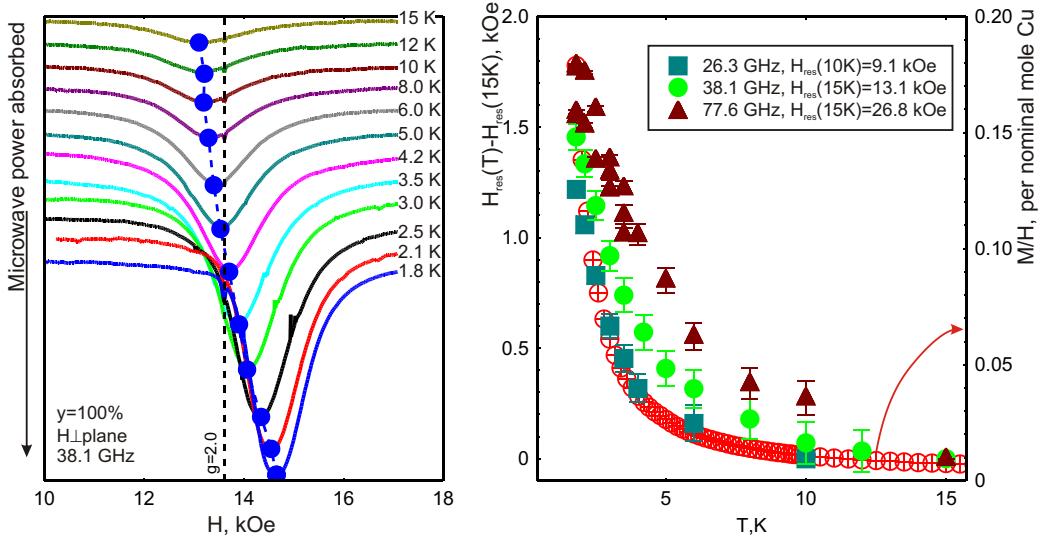


Рис. 12.10: Слева: изменение спектров магнитного резонанса в образце PHCC:Br со 100% замещением хлора на бром при охлаждении. Вертикальная пунктирная линия соответствует полю резонансного поглощения для $g = 2.00$, соединённые пунктиром кружки показывают положение максимума поглощения для соответствующих кривых. Магнитное поле приложено перпендикулярно к плоскости образца. Справа: сравнение зависимостей резонансного поля от температуры для различных частот СВЧ (левая ось ординат) и температурной зависимости намагниченности (правая ось ординат)

при охлаждении, а значение намагниченности при 2 К даже превосходит предсказываемое высокотемпературным законом Кюри значение. При этом кривая $M(H)$, измеренная при температуре 2 К выходит на режим, близкий к насыщению. Величина намагниченности в этом режиме соответствует примерно 28% от величины, ожидаемой для магнитных моментов с $g = 2.0$ и $S = 1/2$, а сам выход на режим насыщения происходит в несколько раз быстрее, чем ожидалось бы от обычного парамагнетика при такой температуре. Здесь надо отметить, что абсолютная величина молярной намагниченности насыщения зависит от используемой в расчётах молярной массы и с учётом отмеченного расхождения при высоких температурах, возможно, должна быть отмасштабирована в 1.3 раза. Тогда значение намагниченности в насыщенном режиме составит около 35% — значение близкое к $1/3$, одному из характерных значений для наблюдения плато намагниченности в некоторых неколлинеарных антиферромагнетиках и антиферромагнетиках на фрустрированных решётках [206, 316, 317]. При этом сравнение с процессом насыщения обычного парамагнетика от такого пересчёта не зависит, поэтому рост намагниченности при низких температурах и более быстрое, по сравнению с парамагнетиком, насыщение намагниченности указывают на присутствие в 100%-бромированном образце ферромагнитных обменных связей.

Измерения спектров магнитного резонанса в образце PHCC:Br со 100% замещением хлора на бром проводилось только при поле, приложенном перпендикулярно к плоскости “хлопьев” (рис. 12.10). Вплоть до температуры 1.8 К не наблюдалось резких изменений параметров спек-

тров поглощения, признаков вымерзания сигнала магнитного резонанса или признаков перехода в упорядоченное состояние. Имеющееся плавное увеличение резонансного поля связано с полем размагничивания тонкой пластины и достаточно точно пересштабируется на измеренную при помощи СКВИД-магнетометра температурную зависимость намагниченности.

Таким образом, измерения в образце РНСС:Br со 100% замещением хлора на бром показывают, что при полном замещении хлора на бром в образце возникают ферромагнитные обменные связи. Однако при этом формируется другая структурная фаза, так что непосредственно эти результаты не применимы к случаю РНСС:Br с $y < 12\%$.

12.4 Выводы

Частичное замещение немагнитных ионов, участвующих в формировании обменных связей, приводит к возникновению в спин-щелевом парамагнетике случайно распределённых изменённых обменных связей, меняющих как спектры возбуждений, так и скорость релаксации спиновой прецессии. В случае квазидвумерного спин-щелевого парамагнетика РНСС:Br ($(C_4H_{12}N_2)Cu_2Br_{6y}Cl_{6(1-y)}$) с частичным замещением хлора на бром рассеяние триплетных возбуждений на изменённых обменных связях оказывается определяющим для скорости спиновой релаксации триплетных возбуждений и определяет ширину линии ЭПР в разбавленных бромом образца при высоких температурах.

При низких температурах магнитный отклик РНСС:Br определяется необычными парамагнитными центрами со спином $S = 1$, формирующими при замещении ионов хлора ионами брома. Такие центры предположительно возникают в результате двойной замены ионов хлора на ионы брома в димере Cu_2Cl_6 , являющимся структурным блоком магнитной подсистемы $(C_4H_{12}N_2)Cu_2Cl_6$.

Результаты опубликованы в работах [230, 318–320] (соответственно, [C2], [C4], [C6] и [СК1] из списка публикаций на стр. 11-12).

Глава 13

Диамагнитное разбавление соединения типа “спиновая лестница” DIMPY

Для соединения со спиновой структурой типа “спиновая лестница” DIMPY оказалось возможным вырастить кристаллы изоструктурного соединения $(C_7H_{10}N_2)_2Cu_{1-x}Zn_xBr_4$ с частичной заменой ионов меди диамагнитными ионами цинка. Разбавление магнитной подсистемы приводит к появлению большого (соизмеримого с концентрацией немагнитных примесей) количества парамагнитных центров, которые косвенным образом взаимодействуют друг с другом через поляризацию спинов разделяющих парамагнитные центры фрагментов “спиновой лестницы”.

В этой главе приводятся полученные при участии автора результаты исследования влияния диамагнитного разбавления на свойства спин-щелевого парамагнетика. Обнаружен эффект подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала релаксации спиновой прецессии при диамагнитном разбавлении спиновой лестницы, проявляющийся в сужении ширины линии ЭПР в образцах со слабым диамагнитным разбавлением. Обнаружено присутствие эффективного взаимодействия парамагнитных центров друг с другом, проявляющееся при низких температурах.

Подробное обсуждение свойств диамагнитно-разбавленного соединения DIMPY:Zn проведено в выполненной под научным руководством автора диссертационной работе Ю.В.Красниковой [138]. Здесь приводится только качественный анализ некоторых данных для сравнения различных сценариев влияния примесей на свойства спин-щелевых парамагнетиков.

13.1 Свойства DIMPY:Zn

Статические свойства диамагнитно-разбавленного соединения со спиновой структурой типа “спиновая лестница” DIMPY:Zn и неупругое рассеяние нейтронов в этой системе были изучены в работе [321]. При введении до 6% диамагнитной примеси замещения сохраняются характерные для DIMPY щелевые ветви спектра возбуждений (см. рис. 13.1), не демонстрируя существен-

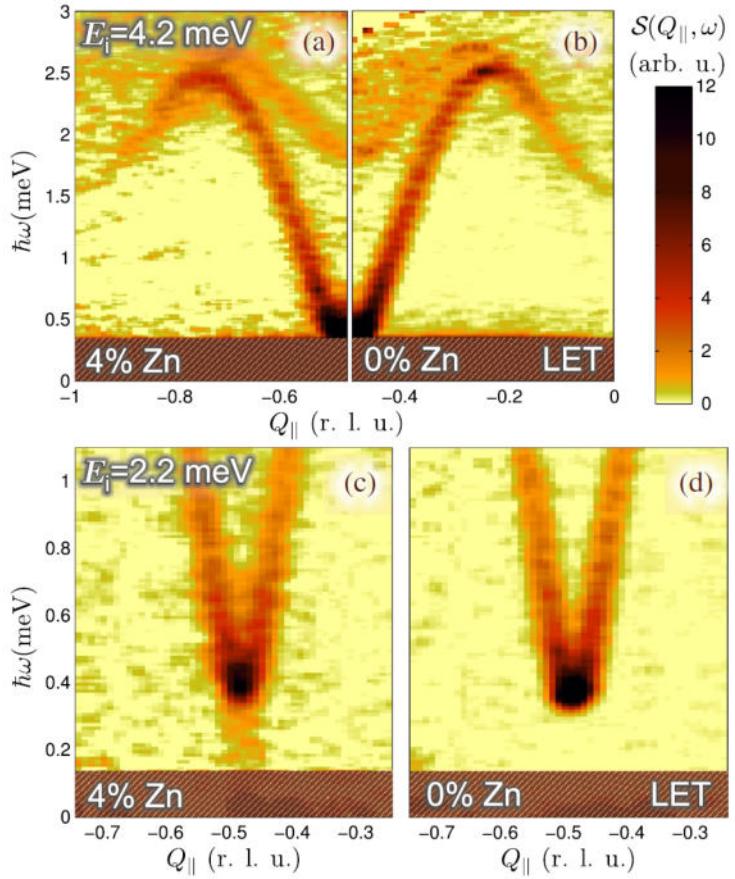


Рис. 13.1: Карта интенсивности неупругого рассеяния нейтронов в образцах DIMPY:Zn, содержащих 4% ионов цинка (левые рисунки), в сравнении с картами интенсивности неупругого рассеяния нейтронов для чистого DIMPY (правые рисунки). Из работы [321].

ной зависимости величины щели от концентрации примеси. При этом, в отличие от чистого DIMPY, в диамагнитно-разбавленном соединении возникает наблюдается неупругое рассеяние “под щелью”, указывающее на возникновение низкоэнергетической локальной спиновой динамики в разбавленных образцах.

Кривые магнитной восприимчивости диамагнитно разбавленных образцов (см. рис. 13.2) демонстрируют широкий максимум восприимчивости при температуре около 10 K, неизменность его положения также подтверждает отсутствие сильных средних изменений обменных связей при замещении части ионом меди ионами цинка. Ниже 10 K в образцах DIMPY:Zn наблюдается некоторое уменьшение величины магнитной восприимчивости при охлаждении, связанное с вымерзанием триплетных возбуждений, а при дальнейшем понижении температуры ниже 2...3 K наблюдается похожий на закон Кюри рост восприимчивости, связанный с присутствием парамагнитных центров различной природы. При этом величина низкотемпературной магнитной восприимчивости заметно растёт с ростом номинальной концентрации цинка, что указывает на формирование парамагнитных центров при диамагнитном разбавлении спин-щелевого парамаг-

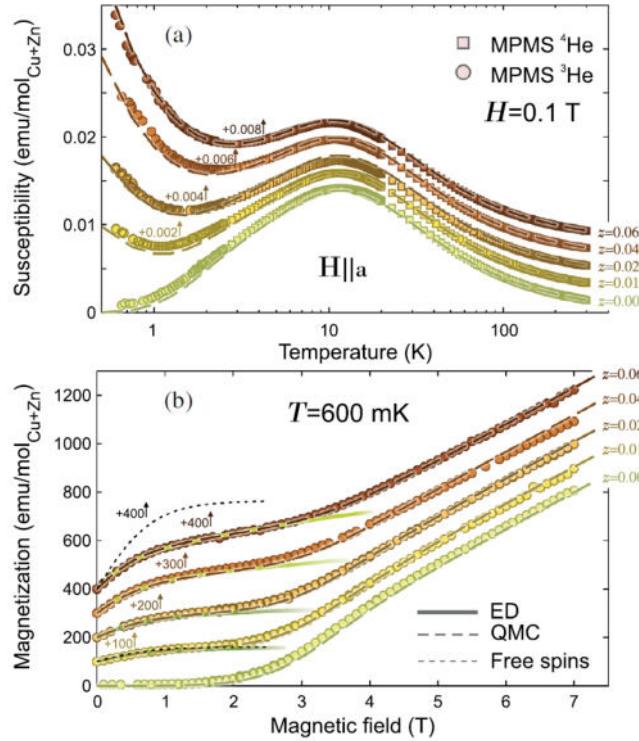


Рис. 13.2: Верхняя панель: зависимость магнитной восприимчивости от температуры для образцов DIMPY:Zn с различной концентрацией примеси цинка. Символы — экспериментальные данные, пунктирные кривые — симуляция методом квантового Монте-Карло для номинальной концентрации диамагнитной примеси. Данные смешены вертикально для наглядности. Нижняя панель: низкотемпературные кривые намагничивания для образцов DIMPY:Zn с различной концентрацией примеси цинка. Символы — экспериментальные данные, мелкий пунктир — бриллюэновская кривая насыщения для свободных спинов с концентрацией, равной номинальной концентрации диамагнитной примеси, пунктирная кривая — моделирование методом квантового Монте-Карло для номинальной концентрации диамагнитной примеси, сплошные кривые — диагонализация эффективной низкотемпературной модели. Из работы [321].

нетика.

Кривые намагничивания (рис. 13.2) в диамагнитно-разбавленных образцах сохраняют характерный излом в поле закрытия спиновой щели. Однако в поле $H < H_{c1}$ на низкотемпературных кривых намагничивания наблюдаются характерные кривые насыщения намагниченности, указывающие на формирование некоторых парамагнитных центров при диамагнитном разбавлении.

Анализ статических данных показал [321], что температурную зависимость восприимчивости и низкотемпературные кривые намагничивания можно *без дополнительных подгоночных параметров* описать* в модели диамагнитно-разбавленной спиновой лестницы с обменными параметрами, определёнными для чистого DIMPY, и концентрацией случайно распределённых исключенных узлов, равной номинальной концентрации примеси цинка в DIMPY:Zn. При этом в работе [321] была сформулирована эффективная низкотемпературная модель спиновых островков (кластеров коррелированных спинов вблизи от вакантного узла), взаимодействующих друг с другом через наведение корреляций в щелевой матрице, разделяющей два островка. Это приводит к возникновению эффективных обменных связей между формирующимиися вокруг примесного иона многоспиновыми кластерами с ненулевым полным магнитным моментом. Для оценки роли взаимодействия кластеров при низких температурах можно сравнить представленные на рис. 13.2 данные для $x = 6\%$: бриллюэновская кривая насыщения, вычисленная для концентрации парамагнитных центров, равной номинальной концентрации диамагнитной примеси, идёт примерно вдвое выше экспериментальных данных, в то время как и результаты точного численного анализа методом квантового Монте-Карло, и результаты эффективной модели спиновых островков, полученные также для номинальной концентрации диамагнитной примеси, точно совпадают с экспериментальными данными. Наблюдаемая в опытах по неупругому рассеянию нейтронов “подщелевая” спиновая динамика тогда естественным образом интерпретируется как возбуждение локализованных степеней свободы, связанных с переориентацией взаимодействующих спиновых кластеров.

13.2 Особенности подготовки образцов и проведения эксперимента

Образцы DIMPY:Zn имеют естественную огранку, аналогичную кристаллам номинально чистого DIMPY. Для измерений спектров магнитного резонанса в широкополосных ЭПР-спектрометрах, как и для чистого DIMPY, использовались ориентации $\mathbf{H} \parallel b$ (поле перпендикулярно развитой грани образца) и $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$ (поле приложено под углом 45° между осями a и b , в этой ориентации максимально разделены сигналы резонансного поглощения от двух классов

*С использованием численного метода квантового Монте-Карло

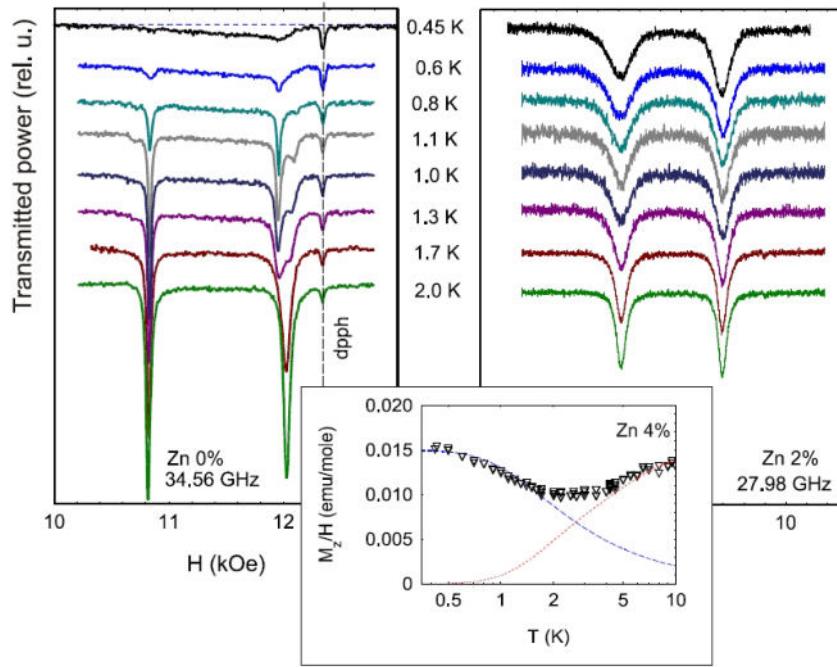


Рис. 13.3: Сравнение температурных зависимостей спектров резонансного поглощения в образце номинально чистого DIMPY (слева) и диамагнитно разбавленного DIMPY:Zn с $x = 2\%$ (справа). $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$, две компоненты поглощения связаны с присутствием неэквивалентно сориентированных относительно магнитного поля лестничных структур. На вставке: зависимость интегральной интенсивности поглощения для образца с $x = 4\%$. Пунктирными кривыми показаны для сравнения модельные температурные зависимости магнитной восприимчивости для парамагнетика с $S = 1/2$ и для одномерного спин-щелевого парамагнетика.

спиновых лестниц). Образцы стабильны при атмосферных условиях и не требовали специальных предосторожностей для хранения и монтажа.

В исследованиях использовались образцы из той же серии, что и образцы, изученные в работе [321]. Успешное описание процессов намагничивания в DIMPY:Zn в работе [321] позволяет заключить, что номинальная концентрация диамагнитной примеси цинка совпадает с фактической с хорошей точностью.

13.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

13.3.1 Температурная зависимость спектров резонансного поглощения и режимы спиновой релаксации

Пример спектров резонансного поглощения в диамагнитно-разбавленном DIMPY показан на рисунке 13.3. В сравнении со случаем номинально чистого образца наблюдается принципиальное различие в низкотемпературной области: если в чистом DIMPY сигнал поглощения от термоактивированных возбуждений вымерзает при охлаждении и практически не наблюдается

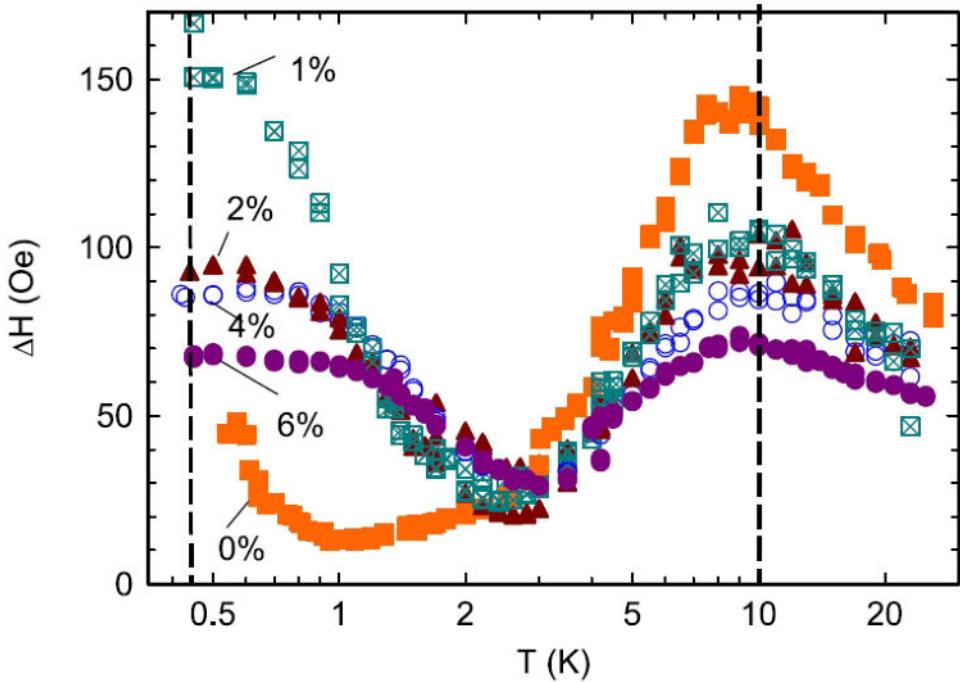


Рис. 13.4: Температурная зависимость полуширины линии магнитного резонанса для серии образцов DIMPY:Zn. $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$, представлены данные для левой компоненты спектра поглощения. Данные при температурах 0.45...4.2 К получены на частоте 29.7 ГГц, данные при температурах 4...25 К получены на частоте 17.4 ГГц. Вертикальные пунктирные прямые отмечают температуры, для которых будут сравниваться зависимости ширины линии магнитного резонанса от концентрации.

ниже 0.6 К, то в диамагнитно-разбавленном образце наблюдается интенсивное поглощение и при самой низкой температуре 0.45 К. Наблюдение этого сигнала поглощения подтверждает обнаруженный в измерениях статической восприимчивости [321] (рис. 13.2) факт формирования парамагнитных центров при частичном замещении магнитных ионов меди на немагнитные ионы цинка.

Интегральная интенсивность сигнала резонансного поглощения в диамагнитно-разбавленных образцах ведёт себя аналогично статической восприимчивости, демонстрируя широкий максимум при температуре около 10 К, ниже которого наблюдается некоторое падение интенсивности, связанное с вымерзанием триплетных возбуждений с щелевым спектром. При дальнейшем охлаждении ниже 2...3 К начинается рост интенсивности, стремящейся к некоторому значению насыщения при $T \simeq 0.5$ К. Наблюдение насыщения интенсивности при самой низкой температуре связано с тем, что сигнал ЭПР на частотах $\simeq 30$ ГГц наблюдается в поле около 10 кЭ, и в этом поле парамагнетик насыщается при температурах около 1 К. Представленные на рис. 13.2 статические данные измерялись в поле 1 кЭ и далеки от насыщения даже при самой низкой температуре. Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса и температурная зависимость статической магнитной воспри-

имчивости позволяют условно разграничить два температурных режима: низкотемпературный режим ниже 2 К, когда магнитный отклик диамагнитно-разбавленного образца обусловлен в основном магнитными свойствами сформированных при введении примеси магнитных центров, и высокотемпературный режим выше 4 К, когда магнитный отклик образцов в основном связан с вкладом ионов меди в невозмущённой введением примеси области.

Наблюдаемые на рисунке 13.3 две компоненты поглощения связаны с существованием в кристаллической структуре DIMPY двух лестничных структур, которые при приложении поля $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$ (по биссектрисе между осями a и b) оказываются неэквивалентно ориентированы относительно магнитного поля (см. рис. 7.1). При этом важно отметить, что положение линии магнитного резонанса не изменяется при переходе от высокотемпературного к низкотемпературному режиму, а низкотемпературная линия магнитного резонанса не демонстрирует никакой тонкой структуры, типичной для $S > 1/2$. Это позволяет заключить, что возникающие при немагнитном разбавлении DIMPY магнитные центры состоят из ионов меди, остающихся в невозмущённом (слабовозмущённом) кристаллическом окружении и полный спин такого магнитного центра равен $S = 1/2$.

Возникновение свободного спина $S = 1/2$ при немагнитном разбавлении спиновой лестницы естественным образом объясняется в пределе спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием на перекладинах (в этом пределе лестничная структура состоит из слабо связанных димеров). Тогда диамагнитное разбавление приводит к разрушению димера и появлению свободного спина. Междимерное взаимодействие приведёт к “размытию” этого спина в окрестности примеси. Эти качественные рассуждения подтверждаются, например, детальным численным моделированием в работе [159] (см. также раздел 1.3.5).

Можно также отметить, что низкотемпературный и высокотемпературный режимы, определённые выше по интенсивности сигнала резонансного поглощения, также *качественно* различаются по зависимости ширины линии магнитного резонанса от температуры и концентрации (рис. 13.4). В высокотемпературном режиме для всех концентраций цинка зависимости ширины линии от температуры похожи — они демонстрируют максимум при температуре около 10 К, сужение линии при охлаждении ниже температуры максимума связано с понижением концентрации возбуждений и постепенным “выключением” их взаимодействия друг с другом. При повышении температуры выше температуры максимума происходит постепенное разрушение ближних корреляций с выходом на высокотемпературный предел ширины линии, аналогично поведению в чистом DIMPY (см. раздел 7.3.4). При этом в высокотемпературном режиме ширина линии в диамагнитно-разбавленных образцах регулярно понижается с ростом концентрации примеси цинка. В низкотемпературном режиме происходит рост ширины линии с охлаждением с выходом на некоторое низкотемпературное насыщение, при этом предельная низкотемпературная ширина линии растёт с ростом концентрации примеси. Это различие также подчёркивает разное происхождение сигналов магнитного резонанса в выделенных режимах: в высокотем-

пературном режиме наблюдается отклик основной массы ионов меди, находящихся далеко от примеси, поэтому характерная зависимость спиновой релаксации от температуры оказывается достаточно универсальной, а в низкотемпературном режиме наблюдается сигнал магнитного резонанса коррелированных спинов меди, расположенных вблизи от дефекта, механизм релаксации их прецессии может быть связан с локальными искажениями и отличаться от механизма спиновой релаксации в невозмущённой матрице.

13.3.2 Магнитный резонанс взаимодействующих спиновых кластеров

В низкотемпературном режиме наблюдаемый сигнал магнитного резонанса связан со спиновыми кластерами (“спиновыми островками” в терминах работы [321]). Интенсивность резонансного поглощения может быть отмасштабирована на известные [321] данные по статической намагниченности при температуре 4...5 К, что позволяет определить абсолютный вклад этих кластеров в магнитный отклик образца (рисунок 13.5). В отличие от статических измерений, спектры магнитного резонанса фиксируются в поле около 1 Тл (для выбранной в эксперименте частоты СВЧ), поэтому при температурах ниже 1 К наблюдается насыщение интенсивности сигнала магнитного резонанса. Предельная интенсивность отмасштабированного сигнала *парамагнитного* резонанса при $T \rightarrow 0$ определяется только концентрацией парамагнитных центров, что позволяет определить эффективную концентрацию парамагнитных центров для всех образцов, считая эти парамагнитные центры свободными спинами.

Зависимость эффективной концентрации примеси от концентрации цинка показана на рис. 13.5. Видно, что для обеих компонент сигнала поглощения (связанных с существованием неэквивалентных относительно магнитного поля лестничных структур в кристалле DIMPY:Zn при $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$) получаются неразличимые с точностью эксперимента ответы, что поддерживает такую интерпретацию низкотемпературной интенсивности сигнала магнитного резонанса. Также из рисунка видно, что при росте концентрации примеси эффективная концентрация оказывается систематически ниже концентрации примесных центров. Такой подавленный вклад формирующихся вокруг примесных центров спиновых кластеров в полный магнитный отклик образца естественно интерпретировать как проявление взаимодействия кластеров друг с другом.

Для оценки влияния этого взаимодействия можно предложить простую качественную модель [176]. Так как корреляционная длина ξ вдоль цепочки конечна, среднее значение проекции спина в состоянии кластера с определённым полным S_z экспоненциально спадает $\langle S_z(n) \rangle = S \exp(-n/\xi)$. Считая, что взаимодействие двух соседних кластеров происходит “контактным” образом и определяется взаимодействием усреднённых спинов посередине между порождающими кластеры примесями, получим для энергии взаимодействия

$$E_{int}(n) = J (\langle S_z(n/2) \rangle)^2 = JS^2 \exp(-n/\xi) \quad (13.1)$$

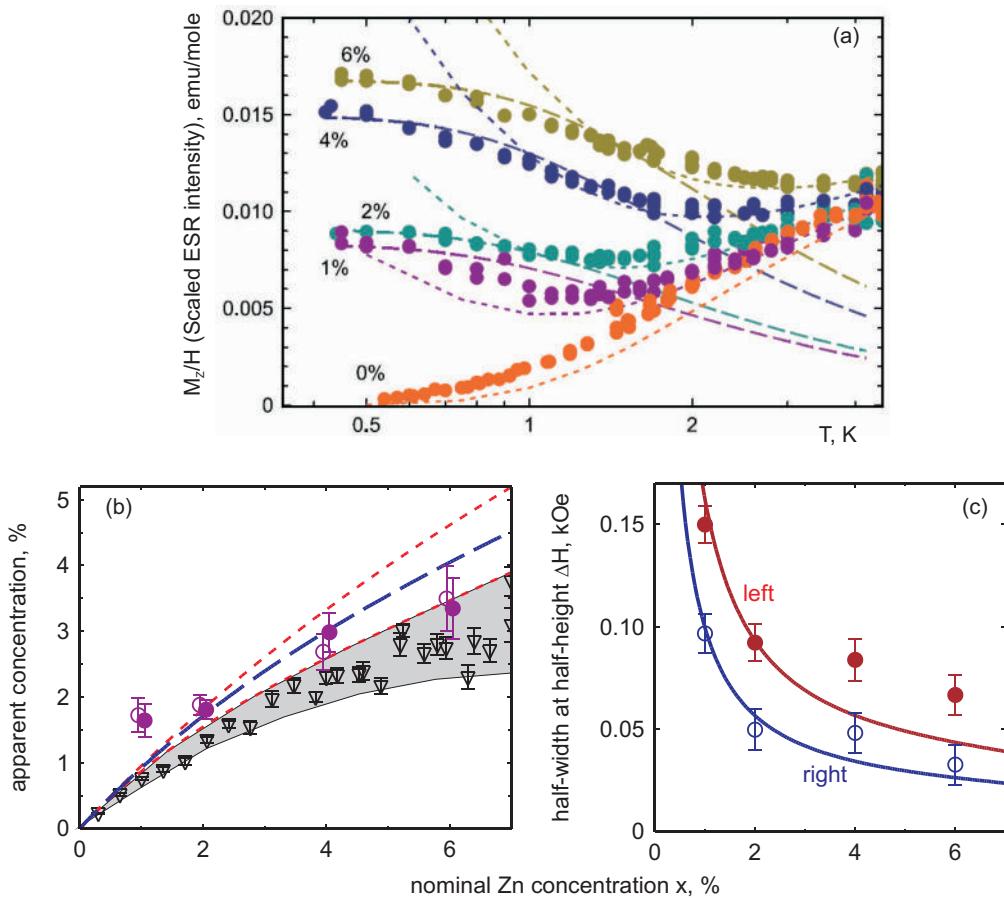


Рис. 13.5: (а) Температурная зависимость отмасштабированной интегральной интенсивности сигнала ЭПР для левой компоненты спектра ($f = 29.7$ ГГц) для всех изученных концентраций примеси цинка в DIMPY:Zn (символы). Мелкий пунктир — кривые магнитной восприимчивости, вычисленные в малом поле в модели спиновых островков в работе [321]. Крупный пунктир — кривые намагниченности для парамагнитных центров $\propto x_{eff} \tanh[g\mu_B H/(2k_B T)]$, используемые для определения эффективной концентрации парамагнитных центров. (б) Зависимость эффективной концентрации парамагнитных центров от концентрации примеси цинка. Круги — результат подгонки температурных зависимостей интенсивности сигнала ЭПР, открытые и закрашенные символы относятся к разным компонентам спектра, символы немного смещены влево и вправо для наглядности. Крупный пунктир — аналитическая “наивная модель” взаимодействующих кластеров (см. текст) с параметром $(4L + 1) = 17$, мелкий пунктир — вычисления в этой же модели с параметром $(4L + 1)$, равным 10 (выше) и 30 (ниже). Треугольники — результаты моделирования методом Монте-Карло (см. текст), серая заливка показывает ориентировочный разброс результатов в разных сериях моделирования, погрешности у треугольных символов показывают оценку среднеквадратичного отклонения в данной серии. (с) Зависимость ширины линии ЭПР в низкотемпературном режиме от концентрации примеси цинка. Символы — экспериментальные данные (полуширина на полувысоте) для левой (закрашенные) и правой (не закрашенные) компонент спектра. Кривые — подгонка в модели обменного сужения из-за взаимодействия кластеров (см. текст).

здесь $S = 1/2$, а J — некоторый усреднённый обменный интеграл. Для DIMPY обменные интегралы вдоль направляющих и на перекладинах лестничной структуры различаются в полтора раза, с учётом очевидной грубости этой модели будем использовать среднее значение $J = 12K$. Так как обменное взаимодействие между ионами меди в DIMPY антиферромагнитное, то знак энергии взаимодействия двух кластеров (ферромагнитный или антиферромагнитный характер этого взаимодействия) будет зависеть от чётности расстояния между ними и от того на одной или разных направляющих спиновой лестницы находятся порождающие кластеры примеси. Также мы в силу малости концентрации дефектов ограничимся только парными взаимодействиями ближайших кластеров. Отметим что такое, довольно наивное, представление о взаимодействии кластеров хорошо согласуется с результатами точного численного моделирования работ [159, 321].

Теперь можно сформулировать оценку эффективного числа парамагнитных центров. Для расстояния между вызывающими появление кластеров примесями L в зависимости от расположения этих примесей на направляющих половина кластеров будет связана ферромагнитно, половина — антиферромагнитно. Ферромагнитно связанная пара кластеров в магнитном поле поляризуется вдоль поля и даёт вклад в намагниченность образца равный магнитному моменту двух спинов $S = 1/2$. Для антиферромагнитно связанных пар возникает конкуренция взаимодействия кластеров (13.1) и зеemanовской энергии. В результате близко расположенные кластеры останутся в состоянии с $S_z = 0$ и не дадут вклада в полную намагниченность (что и приводит к уменьшению эффективной концентрации), а далеко расположенные кластеры будут поляризованы магнитным полем.

Вероятность обнаружить примесной атом на расстоянии более L от заданной примеси на любой из направляющих спиновой лестницы $w(L) = (1 - x)^{4L+1}$. Определим при $T \rightarrow 0$ пороговое расстояние на котором поле разрывает корреляции между кластерами как $E_{int}(L) = 2\mu_B H$, что для параметров DIMPY в условиях опыта даёт $L = \ln\left(\frac{8\mu_B H}{J}\right)\xi = 4$. Эффективное количество парамагнитных центров складывается из всех ферромагнитно связанных пар кластеров и “далёких” антиферромагнитно связанных пар, их концентрация:

$$x_{eff} = \frac{x}{2} \left[1 + (1 - x)^{4L+1} \right] \quad (13.2)$$

Модельная зависимость для вычисленного для параметров DIMPY показателя степени $(4L + 1) = 17$ показана на рис. 13.5, она неплохо соответствует экспериментальным данным. Можно однако отметить, что вид модельной кривой слабо меняется при довольно значительном изменении показателя степени, поэтому соответствие с экспериментальными данными здесь не может быть использовано для количественных выводов. Также можно отметить, что многие грубые приближения использованной наивной модели приводят к поправкам под логарифмом в определении длины обрезания L и поэтому не сильно влияют на итоговый результат.

Эта наивная модель может быть естественным образом развита в численное моделирование с

использованием метода Монте-Карло. Для этого по спиновой лестнице распределяются случайно примеси (для быстроты моделирования длина лестницы подбиралась так, чтобы для данной концентрации примеси в ней оказалось около 200 примесных центров). Ориентации спинов кластеров изначально считаются случайными и при помощи стандартного алгоритма Метрополиса ищется равновесная суммарная намагниченность всех кластеров при температуре эксперимента. Для каждой концентрации примеси моделирование повторялось несколько десятков раз для более надежного вычисления среднего, перед каждым вычислением производилось “охлаждение” модельной задачи от температуры 10 К до температуры реального эксперимента 0.5 К в поле 11 кЭ. Энергия взаимодействия соседних кластеров учитывалась по той же модели (13.1). Результаты моделирования (рис. 13.5) также находятся в качественном согласии с экспериментом и демонстрируют снижение эффективной концентрации парамагнитных центров относительно концентрации примеси. Количественное согласие может быть улучшено подстройкой модели взаимодействия кластеров, что в данном случае не принесёт новых результатов, так как в работе [321] проделано заведомо более строгое квантовое моделирование этой задачи в малых полях.

В низкотемпературном режиме наблюдается также регулярная зависимость ширины линии магнитного резонанса от концентрации примеси. Эта зависимость также естественным образом может быть связана с взаимодействием кластеров и механизмом обменного сужения. Для данных по ширине линии наблюдается различие в величине ширины линии для двух компонент сигнала магнитного резонанса, что ожидаемо, так как механизмы спин-спиновой релаксации являются анизотропными. В пределе $x \rightarrow 0$ в низкотемпературном режиме наблюдается резонанс изолированных кластеров с шириной линии ΔH_0 , определяемой механизмами спин-спиновой релаксации в окрестности кластера. Для близко расположенных кластеров эффективное обменное взаимодействие между кластерами (13.1) приведёт к тому, что должна наблюдаться обменно-суженная линия с шириной $\Delta H = (\Delta H_0)^2/H_{ex}$, где H_{ex} — некоторое характерное обменное поле, по порядку величины равное $H_{ex} = E_{int}/(g\mu_B) = H_{ex}^{(0)} \exp(-L/\xi)$. Для параметров DIMPY, принимая опять $J = 12$ К, поле $H_{ex}^0 \simeq 90$ кЭ. При этом эффект обменного сужения не зависит от знака энергии взаимодействия кластеров.

На качественном уровне ясно, что с ростом концентрации примесей уменьшается расстояние между кластерами, усиливается вклад механизма обменного сужения и наблюдаемая линия ЭПР становится более узкой. Для вычисления формы линии необходимо усреднить линии магнитного резонанса для разных расстояний между кластерами. При этом на больших расстояниях между кластерами придется переходить от предела обменно-суженной линии к линии магнитного резонанса изолированных кластеров. Ограничимся здесь самой простой оценкой для зависимости ширины линии от концентрации кластеров, заменив усреднение формы линии вычислением среднего обменного поля, экспоненциальное убывание которого автоматически исключит из вычисления далёкие кластеры.

Вероятность обнаружить примесь на связи, отстоящей на L перекладин влево или вправо от заданной равна $w(L) = 4x(1-x)^{4(L-1)+1}$, тогда для усреднённого обменного поля

$$\begin{aligned}\langle H_{ex} \rangle &= \sum w(L)H_{ex}(L) = H_{ex}^{(0)} \frac{4x}{(1-x)^3} \sum (1-x)^{4L} \exp(-L/\xi) = \\ &= H_{ex}^{(0)} \frac{4x}{(1-x)^3} \frac{1}{1 - (1-x)^4 e^{-1/\xi}}\end{aligned}\quad (13.3)$$

Для параметров DIMPY ($\xi = 6$) при $x < 0.06$ это выражение можно приблизить более компактным разложением $\langle H_{ex} \rangle \approx H_{ex}^{(0)} \times 23.5x(1 - 10.1x + 57.5x^2)$.

При слишком малых x расстояние между кластерами велико и механизм обменного сужения не работает (формально вычисляемая ширина линии $\Delta H = (\Delta H_0)^2 / H_{ex}$ становится очень большой), для эмпирического описания перехода между режимом ЭПР изолированных кластеров и режимом со сформировавшейся обменно-суженной линией ЭПР опишем этот переход гладкой функцией:

$$\Delta H = \left(\frac{1}{\Delta H_0} + \frac{\langle H_{ex} \rangle}{\Delta H_0^2} \right)^{-1} = \frac{\Delta H_0}{1 + \frac{H_{ex}^{(0)}}{\Delta H_0} 23.5x(1 - 10.1x + 57.5x^2)} \quad (13.4)$$

Результаты подгонки экспериментальных данных в этой модели показаны на рисунке 13.5. Данные хорошо описываются в этой модели, даже для $x = 0.01$ линия является обменно суженной, ширина линии изолированного кластера в рамках этой модели оказывается равна 1.4 кЭ и 1.8 кЭ для правой и левой спектральных компонент, соответственно. Эти величины ширины линии являются достаточно типичными для многих связанных с анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями механизмов спиновой релаксации.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных данных по магнитному резонансу в DIMPY:Zn в низкотемпературном режиме качественно и полуколичественно может быть описана в модели формирующихся при введении примеси замещения взаимодействующих друг с другом спиновых кластеров.

13.3.3 Подавление связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации при диамагнитном разбавлении

В высокотемпературном режиме ($T > 5$ К) эффект немагнитного разбавления на ширину линии ЭПР в DIMPY:Zn оказывается другим: с ростом концентрации примеси цинка ширина линии магнитного резонанса монотонно уменьшается (рис. 13.4). Зависимость ширины линии ЭПР от концентрации примеси при $T = 10$ К показана на рисунке 13.6, с точностью эксперимента она линейна по концентрации. Уменьшение ширины линии при небольшом разбавлении концентри-

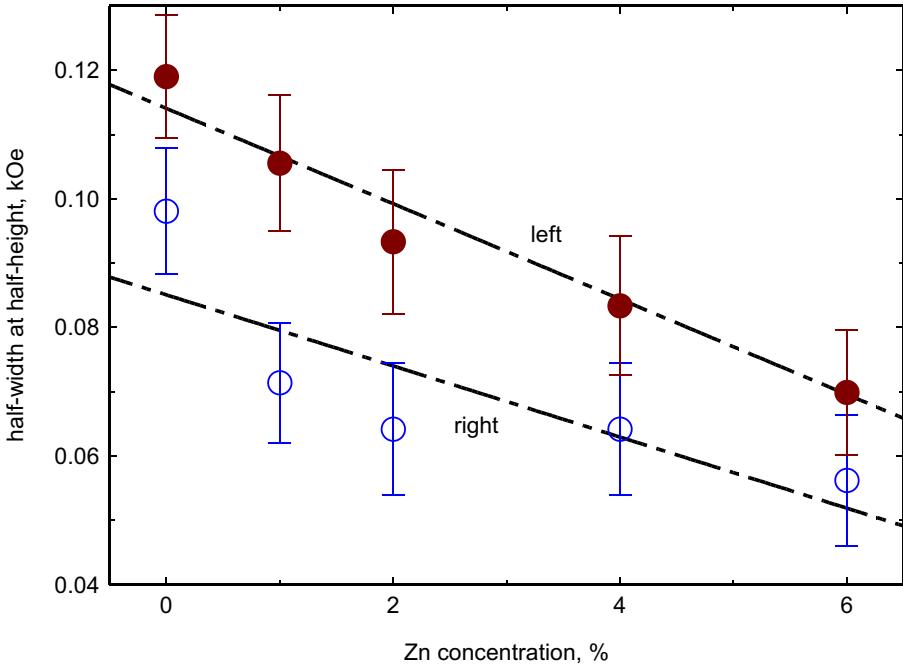


Рис. 13.6: Зависимость ширины линии ЭПР (половинки на полувысоте) от концентрации немагнитной примеси Zn в DIMPY:Zn при $T = 10$ К $\mathbf{H} \parallel \mathcal{N}$. Символы — экспериментальные данные (открытые символы соответствуют правой компоненте, закрашенные — левой компоненте спектра поглощения). Штрих-пунктирные прямые — подгонка зависимостью $(1 - Lx)\Delta H_0$ с одинаковым для обеих компонент параметром $L = 6.5 \pm 1.5$

рованной спиновой системы является контринтуитивным поведением — более ожидаемым было бы появление дополнительных центров релаксации вблизи примесных центров, как, например, наблюдалось в квазидвумерной системе связанных димеров РНСС (см. главу 12). Однако, примеры такого поведения наблюдались в других разбавленных соединениях, например работах по ЭПР в твёрдых растворах MnO-MgO [322, 323].

Отметим также, что Ю.В.Красниковой в работах [138, 324] подробно изучены угловые зависимости ширины линии ЭПР в диамагнитно-разбавленном DIMPY:Zn. Оказалось, что ширина линии магнитного резонанса систематически уменьшается с ростом концентрации примеси при всех температурах выше 5 К вплоть до азотной температуры (при дальнейшем повышении температуры становятся важными спин-решеточные механизмы релаксации, которые мы не рассматриваем). При этом угловые зависимости ширины линии в диамагнитно-разбавленном и чистом образцах DIMPY масштабируются друг на друга, что указывает на общий механизм спин-спиновой релаксации во всей серии образцов. И так как для чистого DIMPY было доказано [152], что основным микроскопическим механизмом релаксации является взаимодействие Дзялошинского-Мории, то можно сделать вывод о сохранении определяющей роли взаимодействия Дзялошинского-Мории в спиновую релаксацию в диамагнитно-разбавленных образцах и о сохранении ориентации векторов Дзялошинского относительно кристалла при разбавлении.

Точная теория влияния немагнитного разбавления на величину взаимодействия Дзялошин-

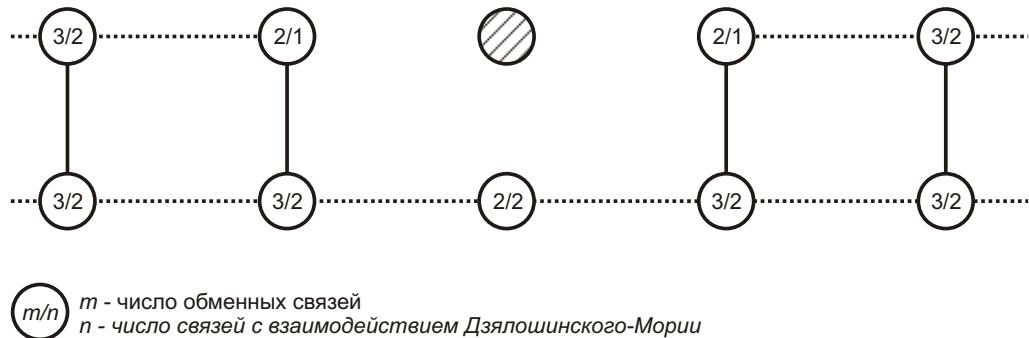


Рис. 13.7: Схема изменения числа обменных связей и связей с взаимодействием Дзялошинского-Мории в системе типа “спиновая лестница” с диамагнитным разбавлением. Симметрия предполагается аналогичной DIMPY с центром инверсии на перекладине лестничной структуры. Штриховкой отмечен диамагнитный ион, пунктирные линии показывают обменные связи вдоль направляющих лестничной структуры, сплошные линии — обменные связи вдоль перекладин лестничной структуры. В записи m/n в отмечающих позиции магнитных ионов кружках число m обозначает число обменных связей у иона в этой позиции, а n — число связей с взаимодействием Дзялошинского-Мории (на перекладинах лестничной структуры DIMPY взаимодействие Дзялошинского-Мории запрещено симметрией).

ского является сложным вопросом. Можно предложить две простейших модели, являющихся в каком-то смысле противоположными предельными случаями: (i) уменьшение ширины линии можно интерпретировать как уменьшение средней длины вектора Дзялошинского, так как ширина обменно-суженной линии ЭПР $g\mu_B\Delta H \sim \frac{D^2}{J}$, (ii) уменьшение ширины линии можно связать с полным подавлением взаимодействия Дзялошинского в некоторой окрестности диамагнитной примеси. Так как эффект уменьшения ширины линии проявляется даже при концентрации примеси 1%, второй сценарий представляется более вероятным.

В рамках теории моментов (см., например, [132], краткий обзор дан в разделе 2.2) при учёте диамагнитного разбавления при усреднении по всем позициям второй момент линии уменьшится пропорционально количеству связей с подавленным взаимодействием Дзялошинского-Мории $M_2 = (1 - L_2 x)M_2^{(0)}$, где L_2 — число “выключенных” связей. Это уменьшение *в расчёте на магнитный ион* в простейшей модели связано с тем, что у магнитных ионов в соседних с диамагнитным ионом позициях оказывается на одну связь с взаимодействием Дзялошинского-Мории меньше (см. схему на рис. 13.7). Четвёртый момент линии поглощения определяется комбинацией анизотропных и гейзенберговских взаимодействий. При вычислении усреднённого четвёртого момента также уменьшится число учитываемых связей $M_4 = (1 - L_4 x)M_4^{(0)}$, однако без громоздких вычислений трудно сказать как будут соотноситься между собой числа эффективно “выключенных” связей L_2 и L_4 , так как при вычислении четвёртого момента вычисляются довольно сложные комбинации вкладов анизотропных взаимодействий и гейзенберговского взаимодействия. Мы ограничимся здесь феноменологическим утверждением, что *если наблюдается сужение линии с ростом концентрации примеси*, то вклад в уменьшение

второго момента оказывается важнее, и для ширины линии

$$\Delta H \simeq \frac{M_2^{3/2}}{M_4^{1/2}} = (1 - Lx)\Delta H_0 \quad (13.5)$$

где $L \approx (3L_2 - L_4)/2$ — характерный размер области подавления взаимодействия Дзялошинского-Мории. Наблюдаемая зависимость ширины линии от концентрации примеси при $T = 10$ К (рис. 13.6) соответствует $L = 6.5 \pm 1.5$. Эта величина соответствует подавлению взаимодействия Дзялошинского-Мории на нескольких соседних с примесью связях. При повышении температуры линейная зависимость ширины линии от концентрации сохраняется, но величина параметра L немного уменьшается [324].

13.4 Выводы

Частичное замещение магнитных ионов меди диамагнитными ионами цинка в DIMPY:Zn приводит к “прореживанию” узлов спиновой лестницы и к формированию многоспиновых парамагнитных центров.

При помощи методики электронного магнитного резонанса доказано, что формирующиеся парамагнитные центры обладают спином $S = 1/2$, и подтверждено наличие эффективного взаимодействия этих парамагнитных центров друг с другом путём поляризации спин-щелевой матрицы. Предложена простая модель описания взаимодействия парамагнитных центров, описывающая поведение низкотемпературного сигнала магнитного резонанса (его интенсивности и ширины) в зависимости от концентрации диамагнитной примеси замещения.

В высокотемпературном режиме обнаружен эффект подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации. Этот эффект объясняется уменьшением среднего числа связей с взаимодействием Дзялошинского-Мории в расчёте на магнитный ион при диамагнитном разбавлении лестничной структуры.

Результаты опубликованы в работах [230, 324, 325] (соответственно, [C2], [C3] и [СК2] из списка публикаций на стр. 11-12).

Часть VI

Заключение

В представленной работе на примере большого ряда реальных соединений методом магнитного резонанса изучена спиновая динамика в низкотемпературных парамагнетиках. Фундаментальный интерес к таким системам связан с формированием в них сильно коррелированного, но не упорядоченного в традиционном смысле основного состояния, существованием хорошо определённых квазичастичных возбуждений и существованием необычных фаз в приложенном магнитном поле.

Синглетное основное состояние и щель в спектре магнитных возбуждений обуславливает общность физических свойств изученных соединений: вымерзание магнитной восприимчивости при низких температурах и наступление индуцированного полем антиферромагнитного упорядочения выше критического поля закрытия спиновой щели.

Высокое энергетическое разрешение методики спектроскопии магнитного резонанса позволяет изучать тонкие детали спектра возбуждений низкотемпературного парамагнетика как в квантово-неупорядоченной низкополевой фазе, так и в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе выше критического поля закрытия спиновой щели. При изучении спин-щелевых систем удаётся наблюдать и с высокой точностью численно характеризовать тонкую структуру триплетных уровней в низких полях, характеризовать процессы спиновой релаксации, наблюдать и численно характеризовать возникновение неголдстоуновских мод в индуцированной полем антиферромагнитной фазе. В некоторых спин-щелевых системах оказывается возможным наблюдать непосредственные переходы между синглетным основным состоянием и возбуждёнными триплетными состояниями квантовой системы. Наконец, возможность частичной замены магнитных или немагнитных ионов в спин-щелевом парамагнетике позволяет изучать влияние контролируемого структурного беспорядка на свойства основного состояния и спиновую динамику таких систем.

Различие микроскопических параметров исследованного ряда низкотемпературных парамагнетиков, различная пространственная размерность и геометрическая связность спиновой подсистемы, различное соотношение между обменными параметрами и параметрами анизотропных взаимодействий позволяют изучать различные аспекты спиновой динамики в спин-щелевых системах, подбирать наиболее подходящие для исследования системы, прослеживать зависимость изменения физических свойств низкотемпературных парамагнетиков от изменения соотношения между различными взаимодействиями.

В диссертации получены следующие основные результаты:

- Для представительного ряда низкотемпературных парамагнетиков (одномерной, двумерной и трёхмерной систем связанных димеров, халдейновских спиновых цепочек, спиновых систем типа “спиновая лестница” и “спиновая трубка”) экспериментально обнаружена тонкая структура спектра триплетных возбуждений. Экспериментально зафиксирован регулярный эффект “инверсии” анизотропии для триплетных возбуждений: эффективная анизотропия для триплетных возбуждений спин-щелевого парамагнетика противополож-

на эффективной анизотропии параметра порядка в индуцированной полем или примесями антиферромагнитно-упорядоченной фазе.

- Обнаружено появление низкочастотных неголдстоуновских мод магнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе спин-щелевых парамагнетиков. Показано, что для спин-щелевых парамагнетиков с коллинеарным упорядочением в индуцированной полем антиферромагнитной фазе ненулевая частота этой моды связана с развитием параметра порядка выше критического поля закрытия спиновой щели и присутствием анизотропных взаимодействий.
- Выявлены различные режимы спиновой релаксации в спин-щелевых парамагнетиках. При высоких температурах ширина линии магнитного резонанса определяется анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, также дающими вклад в возникновение тонкой структуры триплетных подуровней, что позволяет проводить независимый анализ микроскопических причин возникновения тонкой структуры. В низкотемпературном режиме разреженного газа триплетных возбуждений наблюдается универсальный сценарий изменения параметров спиновой релаксации при разрешении тонкой структуры спектра магнитного резонанса, описываемый в модели обменного сужения с температурно-зависимой характерной частотой. При самых низких температурах исследованные системы демонстрируют целый ряд индивидуальных механизмов спиновой релаксации: связанный с взаимодействием нескольких триплетных возбуждений механизм релаксации (DIMPY, PHCC, NTENP), не зависящий от взаимодействия возбуждений друг с другом связанный со слабым структурным беспорядком механизм спиновой релаксации (NTENP).
- Развиты методы описания возбуждений спин-щелевых парамагнетиков. В частности:
 - Для ряда спин-щелевых парамагнетиков показана эффективность гидродинамического подхода Фарутина и Марченко для расчёта спектров возбуждений и частот магнитного резонанса как в парамагнитной квантово-неупорядоченной фазе ниже критического поля закрытия спиновой щели, так и в индуцированном примесями антиферромагнитно-упорядоченном состоянии выше критического поля закрытия спиновой щели.
 - Для квазидномерной системы спинов $S = 1$ с доминирующей одноионной анизотропией DTN предложена простая аналитическая модель описания частот антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе, основанная на комбинации приближения сильной связи и модели молекулярного поля.
- Изучено два примера влияния немагнитного разбавления на свойства спин-щелевого парамагнетика. При частичной замене немагнитных ионов в квазидвумерной системе свя-

занных димеров РНСС:Br экспериментально обнаружено формирование парамагнитных центров со спином $S = 1$ и обнаружен эффект уменьшения времени спиновой релаксации (ширение линии магнитного резонанса) в разбавленных бромом образцах. При диамагнитном разбавлении квазиодномерной системы типа “спиновая лестница” DIMPY:Zn экспериментально обнаружено формирование взаимодействующих друг с другом парамагнитных центров со спином $S = 1/2$, а также обнаружен эффект подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации (проявляющийся в сужении линии магнитного резонанса в разбавленных цинком образцах). Предложены простые модели для качественного и полукачественного описания наблюдаемых явлений.

Благодарности:

Я благодарен своим коллегам по группе изучения спиновой динамики Института физических проблем им. П.Л.Карицы РАН: А.И.Смирнову за многолетнее обучение и сотрудничество, Л.А.Прозоровой за создание необыкновенно доброжелательной атмосферы в научной группе, Л.Е.Свистову, С.С.Сосину и Т.А.Солдатову за многократные обсуждения, помощь и советы в проведении исследований. За время проведения исследований с вами было выпито много чашек чая — спасибо за вашу поддержку и опыт!

Я благодарен В.И.Марченко (Институт физических проблем РАН) за обсуждения, безжалостную критику и бесценные советы, позволяющие найти правильные слова — спасибо!

Я считаю приятным долгом отметить вклад работавших под моим руководством студента Г.М.Скоблина и студента и аспиранта Ю.В.Красниковой, без усидчивости и старания которых некоторые из представленных исследований не были бы проведены столь подробно — удачи вам!

Большая часть представленных исследований была выполнена в сотрудничестве с проф. А.Желудевым (Oak Ridge, потом ETH-Zürich), я с удовольствием благодарю его за возможность совместной работы, позволившей многое узнать, и за возможность работы в его лаборатории в Цюрихе, давшей начало заметной части представленных в работе исследований. Также хочу поблагодарить сотрудников Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма ETH-Züich Д.Хювенена, Т.Янкову, Э.Вульфа и других, участвовавших в росте образцов для совместных исследований — без ваших усилий этих результатов просто не было бы!

Отдельная благодарность аспиранту ИФП РАН, а позднее сотруднику Лаборатории нейтронного рассеяния и магнетизма ETH-Zürich К.Ю.Поварову за многократные обсуждения и помощь — это общение позволяло шире смотреть на получаемые результаты и помогало найти цель в исследованиях!

Я благодарен всем сотрудникам Института физических проблем за обсуждения, советы и критику. Благодарю администрацию Института за возможность работать и проводить исследования в удивительном коллективе.

Отдельная благодарность сотрудникам гелиевого участка ИФП РАН В.В.Сиреневу и И.К.Буткевичу за их усилия по поддержке работы криогенного оборудования, сотрудникам механической мастерской, и отдельно В.Е.Трофимову, за изготовление новых элементов спектрометров — без труда ваших рук не было бы никаких результатов!

Я благодарен всем сотрудникам и студентам и аспирантам МФТИ и НИУ ВШЭ, с которыми работал и которых довелось учить во время выполнения этой работы — это общение заставляло идти вперёд, чтобы не отстать от вас!

Все усилия не имели бы цели без поддержки моей семьи — Таня, Игорь, Андрей, свет ваших глаз даёт силы идти вперёд, спасибо вам!

Литература

- 1 F.MILA, European Journal of Physics **21** (2000), 499
- 2 JACQUES VILLAIN, Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter **33** (1979), 31–42
- 3 V.ZAPF, M.JAIME, C.D.BATISTA, Reviews of Modern Physics **86** (2014), 563
- 4 T.GIAMARCHI, Quantum physics in one dimension, Clarendon Press, Oxford (2003)
- 5 T.NIKUNI, M.OSHIKAWA, A.OOSAWA, H.TANAKA, Physical Review Letters **84** (2000), 5868
- 6 T.GIAMARCHI, CH.RUEGG, O.TCHERNYSHYOV, Nature Physics **4** (2008), 198
- 7 А.М.ФАРУТИН, В.И.МАРЧЕНКО, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **131** (2007), 860
- 8 M.B.STONE, C.BROHOLM, D.H.REICH, P.SCHIFFER, O.TCHERNYSHYOV, P.VORDERWISCH, N.HARRISON, New Journal of Physics **9** (2007), 31
- 9 A.VASILIEV, O.VOLKOVA, E.ZVEREVA, M.MARKINA, npj Quantum Materials **3** (2018), 18
- 10 A.VASIL'EV, M.MARKINA, E.POPOVA, Low Temperature Physics **31** (2005), 203
- 11 M.TAKIGAWA, F.MILA, Magnetization Plateaus, in Introduction to Frustrated Magnetism (editor C.Lacroix), Springer (2011)
- 12 D.V.SHEPTYAKOV, V.YU.POMJAKUSHIN, R.STERN, I.HEINMAA, H.NAKAMURA, T.KIMURA, Physical Review B **86** (2012), 014433
- 13 O.VYASELEV, M.TAKIGAWA, A.VASILIEV, A.OOSAWA, H.TANAKA, Physical Review Letters **92** (2004), 207202
- 14 A.OOSAWA, T.KATO, H.TANAKA, K.KAKURAI, H.-J.MIKESKA M.MÜLLER, Physical Review B **65** (2002), 094426
- 15 G.S.UHRIG, H.J.SCHULZ, Physical Review B **54** (1996), R9624
- 16 M.AİN, J.E.LORENZO, L.-P.REGNAULT, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, B.HENNION, TH.JOLICOEUR, Physical Review Letters **78** (1997), 1560
- 17 A.ZHELUDOV, T.MASUDA, B.SALES, D.MANDRUS, T.PAPENBROCK, T.BARNES, S.PARK, Physical Review B **69** (2004), 144417
- 18 S.YAMAMOTO, Physical Review B **51** (1995), 16128

- 19 H.TANAKA, K.GOTOA, M.FUJISAWAA, T.ONOA, Y.UWATOKOB, Physica B: Condensed Matter **329-333** (2003), 697
- 20 A.OOSAWA, M.FUJISAWA, T.OSAKABE, K.KAKURAI, H.TANAKA, Journal of the Physical Society of Japan **72** (2003), 1026
- 21 CH.RÜEGG, A.FURRER, D.SHEPTYAKOV, TH.STRÄSSLE, K.W.KRAMER, H.-U.GÜDEL, L.MÉLESI, Physical Review Letters **93** (2004), 257201
- 22 M.HASE, I.TERASAKI, K.UCHINOKURA, Physical Review Letters **70** (1993), 3651
- 23 L.P.REGNAULT, M.AIN, B.HENNION, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review B **53** (1996), 5579
- 24 Y.NARUMI, M.HAGIWARA, M.KOHNO, K.KINDO, Physical Review Letters **86** (2001), 324
- 25 S.MIYAHARA, K.UEDA, Journal of Physics: Condensed Matter **15** (2003), R327
- 26 R.W.SMITH, D.A.KESZLER, Journal of Solid State Chemistry **93** (1991), 430
- 27 H.KAGEYAMA, K.YOSHIMURA, R.STERN, N.V.MUSHNIKOV, K.ONIZUKA, M.KATO, K.KOSUGE, C.P.SLICHTER, T.GOTO, Y.UEDA, Physical Review Letters **82** (1999), 3168
- 28 Y.SASAGO, K.UCHINOKURA, A.ZHELUDOV, G.SHIRANE, Physical Review B **55** (1997), 8357
- 29 M.JAIME, V.F.CORREA, N.HARRISON, C.D.BATISTA, N.KAWASHIMA, Y.KAZUMA, G.A.JORGE, R.STERN, I.HEINMAA, S.A.ZVYAGIN, Y.SASAGO, K.UCHINOKURA, Physical Review Letters **93** (2004), 087203
- 30 N.CAVADINI, G.HEIGOLD, W.HENGGEKER, A.FURRER, H.-U.GÜDEL, K.KRAMER, H.MUTKA, Physical Review B **63** (2001), 172414
- 31 L.BERGER, S.A.FRIEDBERG, J.T.SCHRIEMPF, Physical Review **132** (1963), 1057
- 32 B.E.MYERS, L.BERGER, S.A.FRIEDBERG, Journal of Applied Physics **40** (1969), 1149
- 33 А.И.Буздин, Л.Н.Булаевский, Успехи физических наук **131** (1980), 495
- 34 H.HORI, M.FURUSAWA, T.TAKEUCHI, S.SUGAI, K.KINDO, A.YAMAGISHI, Journal of the Physical Society of Japan **63** (1994), 18
- 35 I.S.JACOB, J.W.BRAY, H.R.HART, L.V.INTERRANTE, J.S.KASPER, G.D.WATKINS, D.E.PROBER, J.C.BONNER, Physical Review B **14** (1976), 3036
- 36 S.HUIZINGA, J.KOMMANDEUR, G.A.SAWATZKY, B.T.THOLE, K.KOPINGA, W.J.M.DE JONGE, J.ROOS, Physical Review B **19** (1979), 4723
- 37 M.ISOBE, Y.UEDA, Journal of the Physical Society of Japan **65** (1996), 1178
- 38 М.Н.ПОПОВА, А.Б.СУШКОВ, Е.П.ЧУКАЛИНА, Е.А.РОМАНОВ, М.ИЗОБЭ, Ю.УЭДА, Физика твердого тела **44** (2002), 1390
- 39 Y.NARUMI, K.KINDO, M.HAGIWARA, H.NAKANO, A.KAWAGUCHI, K.OKUNISHI, M.KOHNO, Physical Review B **69** (2004), 174405

- 40 P.K.MUKHARJEE, K.M.RANJITH, B.KOO, J.SICHELSCHMIDT, M.BAENITZ, Y.SKOURSKI, Y.INAGAKI, Y.FURUKAWA, A.A.TSIRLIN, R.NATH, Physical Review B **100** (2019), 144433
- 41 H.KAGEYAMA, K.ONIZUKA, T.YAMAGUCHI, Y.UEDA, S.HANE, H.MITAMURA, T.GOTO, K.YOSHIMURA, K.KOSUGE, Journal of the Physical Society of Japan **68** (1999), 1821
- 42 O.CÉPAS, K.KAKURAI, L.-P.REGNAULT, T.ZIMAN, J.P.BOUCHER, N.ASO, M.NISHI, H.KAGEYAMA, Y.UEDA, Physical Review Letters **87** (2001), 167205
- 43 T.ZIMAN, P.J.BOUCHER, Y.INAGAKI, Y.AJIRO, Journal of the Physical Society of Japan **74** (2005), 119
- 44 B.LEUENBERGER, A.STEBLER, H.U.GÜDEL, A.FURRER, R.FEILE, J.K.KJEMS, Physical Review B **30** (1984), 6300
- 45 B.LEVENBERGER, H.U.GÜDEL, R.FEILE, J.K.KJEMS, Physical Review B **31** (1985), 597
- 46 A.OOSAWA, H.ARUGA KATORI, H.TANAKA, Physical Review B **63** (2001), 134416
- 47 B.NORMAND, M.MATSUMOTO, O.NOHADANI, S.WESSEL, S.HAAS, T.M.RICE, M.SIGRIST, Journal of Physics: Condensed Matter **16** (2004), S867
- 48 T.KATO, K.TAKATSU, H.TANAKA, W.SHIRAMURA, M.MORI, K.NAKAJIMA, K.KAKURAI, Journal of the Physical Society of Japan **67** (1998), 752
- 49 B.S.SHAstry, B.SUTHERLAND, Physica **108B** (1981), 1069
- 50 H.J.MIKESKA, A.K.KOLEZHUK, Lecture Notes in Physics **645** (2004), 1
- 51 F.D.M.HALDANE, Physical Review Letters **50** (1983), 1153
- 52 E.MÜLLER-HARTMANN, R.R.P.SINGH, C.KNETTER, G.S.UHRIG, Physical Review Letters **84** (2000), 1808
- 53 C.H.CHUNG, J.B.MARSTON, S.SACHDEV, Physical Review B **64** (2001), 134407
- 54 A.OOSAWA, K.KAKURAI, T.OSAKABE, M.NAKAMURA, M.TAKEDA, H.TANAKA, Journal of the Physical Society of Japan **73** (2004), 1446
- 55 D.SCHMIDIGER, S.MÜHLBAUER, A.ZHELUDOV, P.BOUILLOT, T.GIAMARCHI, C.KOLLATH, G.EHLERS, A.M.TSVELIK, Physical Review B **88** (2013), 094411
- 56 E.DAGOTTO, Reports on Progress in Physics **62** (1999), 1525
- 57 M.GREVEN, R.J.BIRGENEAU, U.-J.WIESE, Physical Review Letters **77** (1996), 1865
- 58 M.AZUMA, Z.HIROI, M.TAKANO, K.ISHIDA, Y.KITAOKA, Physical Review Letters **73** (1994), 3463
- 59 T.MASUDA, A.ZHELUDOV, H.MANAKA, L.-P.REGNAULT, J.-H.CHUNG, Y.QIU, Physical Review Letters **96** (2006), 047210

- 60 B.C.WATSON, V.N.KOTOV, M.W.MEISEL, D.W.HALL, G.E.GRANROTH, W.T.MONTFROOIJ, S.E.NAGLER, D.A.JENSEN, R.BACKOV, M.A.PETRUSKA, G.E.FANUCCI, D.R.TALHAM, Physical Review Letters **86** (2001), 5168
- 61 R.S.ECCLESTON, M.UEHARA, J.AKIMITSU, H.EISAKI, N.MOTOMIYAMA, S.UCHIDA, Physical Review Letters **81** (1998), 1702
- 62 S.NOTBOHM, P.RIBEIRO, B.LAKE, D.A.TENNANT, K.P.SCHMIDT, G.S.UHRIG, C.HESS, R.KLINGELER, G.BEHR, B.BÜCHNER, M.REEHUIS, R.I.BEWLEY, C.D.FROST, P.MANUEL, R.S.ECCLESTON, Physical Review Letters **98** (2007), 027403
- 63 D.C.JOHNSTON, Physical Review B **54** (1996), 13009
- 64 B.KOTESWARARAO, S.SALUNKE, A.V.MAHAJAN, I.DASGUPTA, J.BOBROFF, Physical Review B **76** (2007), 052402
- 65 Y.KOHAMA, S.WANG, A.UCHIDA, K.PRSA, S.ZVYAGIN, YU.SKOURSKI, R.D.MCDONALD, L.BALICAS, H.M.RONNOW, CH.RÜEGG, M.JAIME, Physical Review Letters **109** (2012), 167204
- 66 F.CASOLA, T.SHIROKA, S.WANG, K.CONDER, E.POMJAKUSHINA, J.MESOT, H.-R.OTT, Physical Review Letters **105** (2010), 067203
- 67 O.MENTRÉ, E.JANOD, P.RABU, M.HENNION, F.LECLERCQ-HUGEUX, J.KANG, C.LEE, M.-H.WANGBO, S.PETIT, Physical Review B **80** (2009), 180413
- 68 V.O.GARLEA, A.ZHELUDÉV, T.MASUDA, H.MANAKA, L.-P.REGNAULT, E.RESSOCHE, B.GRENIER, J.-H.CHUNG, Y.QIU, K.HABICHT, K.KIEFER, M.BOEHM, Physical Review Letters **98** (2007), 167202
- 69 T.FISCHER, S.DUFFE, G.S.UHRIG, Europhysics Letters **96** (2011), 47001
- 70 D.SCHMIDIGER, P.BOUILLOT, S.MÜHLBAUER, S.GVASALIYA, C.KOLLATH, T.GIAMARCHI, A.ZHELUDÉV, Physical Review Letters **108** (2012), 167201
- 71 J.L.WHITE, C.LEE, Ö.GÜNEYDİN SEN, L.C.TUNG, H.M.CHRISTEN, Y.J.WANG, M.M.TURNBULL, C.P.LANDEE, R.D.MCDONALD, S.A.CROOKER, J.SINGLETON, M.-H.WANGBO, J.L.MUSFELDT, Physical Review B **81** (2010), 052407
- 72 T.HONG, K.P.SCHMIDT, K.COESTER, F.F.AWWADI, M.M.TURNBULL, Y.QIU, J.A.RODRIGUEZ-RIVERA, M.ZHU, X.KE, C.P.AOYAMA, Y.TAKANO, H.CAO, W.TIAN, J.MA, R.CUSTELCEAN, H.D.ZHOU, M.MATSUDA, Physical Review B **89** (2014), 174432
- 73 T.HONG, M.KENZELMANN, M.M.TURNBULL, C.P.LANDEE, B.D.LEWIS, K.P.SCHMIDT, G.S.UHRIG, Y.QIU, C.BROHOLM, D.REICH, Physical Review B **74** (2006), 094434
- 74 K.YU.POVAROV, W.E.A.LORENZ, F.XIAO, C.P.LANDEE, YU.KRASNIKOVA, A.ZHELUDÉV, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **370** (2014), 62
- 75 Z.HONDA, H.ARUGA KATORI, M.IKEDA, M.HAGIWARA, K.OKUNISHI, M.SAKAI, T.FUKUDA, N.KAMATA, Journal of the Physical Society of Japan **81** (2012), 113710

- 76 M.IKEDA, Z.HONDA, M.SAKAI, S.KIMURA, K.OKUNISHI, M.HAGIWARA, Journal of Low Temperature Physics **170** (2013), 296
- 77 B.M.WELLS, C.P.LANDEE, M.M.TURNBULL, F.F.AWWADI, B.TWAMLEY, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **228** (2005), 117
- 78 T.AKUTAGAWA, D.SATO, Q.YE, T.ENDO, S.NORO, S.TAKEDA, T.NAKAMURA, Dalton Trans. **39** (2010), 8219
- 79 C.P.LANDEE, M.M.TURNBULL, C.GALERIU, J.GIANTSIDIS, F.M.WOODWARD, Physical Review B **63** (2001), 100402
- 80 E.DAGOTTO, T.M.RICE, Science **271** (1996), 618
- 81 E.DAGOTTO, Reports on Progress in Physics **62** (1999), 1525
- 82 E.DAGOTTO, J.RIERA, D.SCALAPINO, Physical Review B **45** (1992), 5744
- 83 F.B.RAMOS, J.C.XAVIER, Physical Review B **89** (2014), 094424
- 84 S.R.WHITE, R.M.NOACK, D.J.SCALAPINO, Physical Review Letters **73** (1994), 886
- 85 T.BARNES, J.RIERA, Physical Review B **50** (1994), 6817
- 86 S.P.STRONG, A.J.MILLIS, Physical Review Letters **69** (1992), 2419
- 87 S.P.STRONG, A.J.MILLIS, Physical Review B **50** (1994), 9911
- 88 D.G.SHELTON, A.A.NERSESYAN, A.M.TSVELIK, Physical Review B **53** (1996), 8521
- 89 D.SCHMIDIGER, DISS ETH NO.22426: Physics of a strong-leg quantum spin ladder, ETH-Zürich, Zürich (2014)
- 90 J.DES CLOISEAUX, J.J.PEARSON, Physical Review **128** (1962), 2131
- 91 M.JEONG, D.SCHMIDIGER, H.MAYAFFRE, M.KLANJŠEK, C.BERTIER, W.KNAFO, G.BALLON, B.VIGNOLLE, S.KRAMER, A.ZHELUDEV, M.HORVATIC, Physical Review Letters **117** (2016), 106402
- 92 T.HIKIHARA, A.FURUSAKI, Physical Review B **63** (2001), 134438
- 93 K.YU.POVAROV, D.SCHMIDIGER, N.REYNOLDS, R.BEWLEY, A.ZHELUDEV, Physical Review B **91** (2015), 020406
- 94 M.HÖRMANN, P.WUNDERLICH, K.P.SCHMIDT, Physical Review Letters **121** (2018), 167201
- 95 P.BOUILLOT, C.KOLLATH, A.M.LAUCHLI, M.ZVONAREV, B.THIELEMANN, CH.RÜEGG, E.ORIGNAC, R.CITRO, M.KLANJŠEK, C.BERTHIER, M.HORVATIC, TH.GIAMARCHI, Physical Review B **83** (2011), 054407
- 96 I.A.ZALIZNYAK, S.-H.LEE, S.V.PETROV, Physical Review Letters **87** (2001), 017202
- 97 H.ARUGA KATORI, Y.AJIRO, T.ASANO, T.GOTO, Journal of the Physical Society of Japan **64** (1995), 3038

- 98 S.MA, C.BROHOLM, D.H.REICH, B.J.STERNLIEB, R.W.ERWIN, Physical Review Letters **69** (1992), 3571
- 99 I.A.ZALIZNYAK, D.C.DENDER, C.BROHOLM, D.H.REICH, Physical Review B **57** (1998), 5200
- 100 T.TAKEUCHI, M.ONO, H.HORI, T.YOSIDA, A.YAMAGISHI, M.DATE, Journal of the Physical Society of Japan **61** (1992), 3255
- 101 H.NOJIRI, Y.SHIMAMOTO, N.MIURA, Y.AJIRO, Journal of Physics: Condensed Matter **7** (1995), 5881
- 102 M.SIELING, U.LÖW, B.WOLF, S.SCHMIDT, S.ZVYAGIN, B.LÜTHI, Physical Review B **61** (2000), 88
- 103 A.ZHELUDÉV, T.MASUDA, I.TSUKADA, Y.UCHIYAMA, K.UCHINOKURA, P.BÖNI, S.-H.LEE, Physical Review B **62** (2000), 8921
- 104 N.TSUJII, O.SUZUKI, H.SUZUKI, H.KITAZAWA, G.KIDO, Physical Review B **72** (2005), 104402
- 105 G.XU, J.F.DiTUSA, T.ITO, K.OKA, H.TAKAGI, C.BROHOLM, G.AEPPLI, Physical Review B **54** (1996), R6827
- 106 J.L.MANSON, A.G.BALDWIN, B.L.SCOTT, J.BENDIX, R.E.DEL SESTO, P.A.GODDARD, Y.KOHAMA, H.E.TRAN, S.GHANNADZADEH, J.SINGLETON, T.LANCASTER, J.S.MÜLLER, S.J.BLUNDELL, F.L.PRATT, V.S.ZAPF, J.KANG, C.LEE, M.-H.WHANGBO, C.BAINES, Inorganic Chemistry **51** (2012), 7520
- 107 A.ZHELUDÉV, Y.CHEN, C.L.BROHOLM, Z.HONDA, K.KATSUMATA, Physical Review B **63** (2001), 104410
- 108 Z.HONDA, K.KATSUMATA, Y.NISHIYAMA, I.HARADA, Physical Review B **63** (2001), 064420
- 109 H.MUTKA, C.PAYEN, P.MOLINIÉ, J.L.SOUBEYROUX, P.COLOMBET, A.D.TAYLOR, Physical Review Letters **67** (1991), 497
- 110 M.ORENDÁČ, A.ORENDÁČOVÁ, J.ČERNÁK, A.FEHER, P.J.C.SIGNORE, M.W.MEISEL, S.MERAH, M.VERDAGUER, Physical Review B **52** (1995), 3435
- 111 M.ORENDÁČ, S.ZVYAGIN, A.ORENDÁČOVÁ, M.SIELING, B.LÜTHI, A.FEHER, M.W.MEISEL, Physical Review B **60** (1999), 4170
- 112 V.S.ZAPF, D.ZOCCHI, D.R.HANSEN, M.JAIME, N.HARRISON, C.D.BATISTA, M.KENZELMANN, C.NIEDERMAYER, A.LACERDA, A.PADUAN-FILHO, Physical Review Letters **96** (2006), 077204
- 113 V.GADET, M.VERDAGUER, V.BRIOIS, A.GLEIZES, J.P.RENARD, P.BEAUVILLAIN, C.CHAPPERT, T.GOTO, K.LEDANG, P.VEILLET, Physical Review B **44** (1991), 705
- 114 T.TAKEUCHI, H.HORI, T.YOSIDA, A.YAMAGISHI, K.KATSUMATA, J.-P.RENARD, V.GADET, M.VERDAGUER, M.DATE, Journal of the Physical Society of Japan **61** (1992), 3262
- 115 J.P.RENARD, V.GADET, L.P.REGNAULT, M.VERDAGUER, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **90-91** (1990), 213

- 116 A.ZHELUDOV, S.E.NAGLER, S.M.SHAPIRO, L.K.CHOU, D.R.TALHAM, M.W.MEISEL, Physical Review B **53** (1996), 15004
- 117 E.ČIŽMAR, M.OZEROV, O.IGNATCHIK, T.P.PAPAGEORGIOU, J.WOSNITZA, S.A.ZVYAGIN, J.KRZYSTEK, Z.ZHOU, C.P.LANDEE, B.R.LANDRY, M.M.TURNBULL, J.L.WIKAIRA, New Journal of Physics **10** (2008), 033008
- 118 S.R.WHITE, D.A.HUSE, Physical Review B **48** (1993), 3844
- 119 K.WIERSCHEM, P.SENGUPTA, Modern Physics Letters B **28** (2014), 1430017
- 120 R.BOTET, R.JULLIEN, M.KOLB, Physical Review B **28** (1983), 3914
- 121 F.D.M.HALDANE, Nobel lecture: Topological quantum matter (2016), <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/haldane-lecture.pdf>
- 122 J.-P.RENARD, L.-P.REGNAULT, M.VERDAGUER, Haldane Quantum Spin Chains, in Magnetism: Molecules to Materials I: Models and Experiments (editors Joel S.Miller and Marc Drillon), Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KGaA (2002)
- 123 I.AFFLECK, T.KENNEDY, E.H.LIEB, H.TASAKI, Physical Review Letters **59** (1987), 799
- 124 I.AFFLECK, T.KENNEDY, E.H.LIEB, H.TASAKI, Communications in Mathematical Physics **115** (1988), 477
- 125 R.BOTET, R.JULLIEN, Physical Review B **27** (1983), 613
- 126 M.TAKAHASHI, Physical Review Letters **62** (1989), 2313
- 127 M.TAKAHASHI, Physical Review B **48** (1993), 311
- 128 M.TAKAHASHI, Physical Review B **50** (1994), 3045
- 129 W.J.L.BUYERS, R.M.MORRA, R.L.ARMSTRONG, M.J.HOGAN, P.GERLACH, K.HIRAKAWA, Physical Review Letters **56** (1986), 371
- 130 J.P.RENARD, M.VERDAGUER, L.P.REGNAULT, W.A.C.ERKELENS, J.ROSSAT-MIGNOD, W.G.STIRLING, NATO ASI Series, Series B: Physics (volume title: Organic and Inorganic Low Dimensional Cristalline Materials) **168** (1987), 449
- 131 L.-P.REGNAULT, I.ZALIZNYAK, J.P.RENARD, C.VETTIER, Physical Review B **50** (1994), 9174
- 132 С.А.АЛЬШУЛЕР, Б.М.КОЗЫРЕВ, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972)
- 133 T.SAKAI, M.TAKAHASHI, Physical Review B **42** (1990), 4537
- 134 O.GOLLINELLI, TH.JOLICOEUR, R.LACAZE, Physical Review B **45** (1992), 9798
- 135 M.JEONG, H.MAYAFFRE, C.BERTIER, D.SCHMIDIGER, A.ZHELUDOV, M.HORVATIC, Physical Review Letters **111** (2013), 106404
- 136 H.TANAKA, A.OOSAWA, T.KATO, H.UEKUSA, Y.OHASHI, K.KAKURAI, A.HOSER, Journal of the Physical Society of Japan **70** (2001), 939

- 137 T.GIAMARCHI, A.M.TSVELIK, Physical Review B **59** (1999), 11398
- 138 Ю.Б.КРАСНИКОВА, Экспериментальное исследование спиновой динамики магнетиков типа спиновая лестница. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, ИФП им.П.Л.Капицы РАН (2020)
- 139 M.REIGROTZKI, H.TSUNETSUGU, T.M.RICE, Journal of Physics: Condensed Matter **6** (1994), 9235
- 140 M.TACHIKI, T.YAMADA, Journal of the Physical Society of Japan **28** (1970), 1413
- 141 А.ЖЕЛУДЕВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **158** (2020), 42
- 142 H.TANAKA, F.YAMADA, T.ONO, T.SAKAKIBARA, Y.UWATOKO, A.OOSAWA, K.KAKURAI, K.GOTO, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007), 1343
- 143 I.AFFLECK, Physical Review B **41** (1990), 6697
- 144 I.AFFLECK, Physical Review B **43** (1991), 3215
- 145 H.SHI, A.GRIFFIN, Physics Reports **304** (1998), 1
- 146 Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский, Теоретическая физика, том IX: Статистическая физика часть 2. Теория конденсированного состояния, Москва.Физико-математическая литература (2000)
- 147 F.YAMADA, T.ONO, H.TANAKA, G.MISGUICH, M.OSHIKAWA, T.SAKAKIBARA, Journal of the Physical Society of Japan **77** (2008), 013701
- 148 D.BLOSSER, V.K.BHARTIYA, D.J.VONESHEN, A.ZHELUDOV, Physical Review B **100** (2019), 144406
- 149 D.BLOSSER, Spin Dynamics near Quantum Phase Transitions in Low-Dimensional Magnets. PhD Thesis, ETH Zürich (2019)
- 150 V.N.GLAZKOV, A.I.SMIRNOV, H.TANAKA, A.OOSAWA, Physical Review B **69** (2004), 184410
- 151 M.DATE, K.KINDO, Physical Review Letters **65** (1990), 1659
- 152 V.N.GLAZKOV, M.FAYZULLIN, YU.KRASNIKOVA, G.SKOBLIN, D.SCHMIDIGER, S.MÜHLBAUER, A.ZHELUDOV, Physical Review B **92** (2015), 184403
- 153 A.M.TSVELIK, Physical Review B **42** (1990), 10499
- 154 I.AFFLECK, Physical Review B **46** (1992), 9002
- 155 L.-P.REGNAULT, I.A.ZALIZNYAK, S.V.MESHKOV, Journal of Physics: Condensed Matter **5** (1993), L677
- 156 V.N.GLAZKOV, T.S.YANKOVA, J.SICHELSCHMIDT, D.HÜVONEN, A.ZHELUDOV, Physical Review B **85** (2012), 054415
- 157 A.I.SMIRNOV, V.N.GLAZKOV, T.KASHIWAGI, S.KIMURA, T.FUJITA, K.KINDO, A.YA.SHAPIRO, L.N.DEMIANETS, arXiv:cond-mat (2007), 0708.1904

- 158 D.SCHMIDIGER, K.YU.POVAROV, S.GALESKI, N.REYNOLDS, R.BEWLEY, T.GUIDI, J.OLLIVIER, A.ZHELUDÉV, Physical Review Letters **116** (2016), 257203
- 159 A.LAVARÉLO, G.ROUX, N.LAFLORENCIE, Physical Review B **88** (2013), 134420
- 160 S.MIYASHITA, S.YAMAMOTO, Physical Review B **48** (1993), 913
- 161 A.OOSAWA, T.ONO, H.TANAKA, Physical Review B **66** (2002), 020405
- 162 A.OOSAWA, M.FUJISAWA, K.KAKURAI, H.TANAKA, Physical Review B **67** (2003), 184424
- 163 A.ZHELUDÉV, T.ROSCILDE, Comptes Rendus Physique **14** (2013), 740
- 164 T.HONG, A.ZHELUDÉV, H.MANAKA, L.-P.REGNAULT, Physical Review B **81** (2010), 060410
- 165 R.YU, L.YIN, N.S.SULLIVAN, J.S.XIA, C.HUAN, A.PADUAN-FILHO, N.F.OLIVEIRA JR., S.HAAS, A.STEPPKE, C.F.MICLEA, F.WEICKERT, R.MOVSHOVICH, E.-D.MUN, B.L.SCOTT, V.S.ZAPF, T.ROSCILDE, Nature **489** (2013), 379
- 166 P.W.ANDERSON, Physical Review **79** (1950), 350
- 167 T.KENNEDY, Journal of Physics: Condensed Matter **2** (1990), 5737
- 168 T.MASUDA, I.TSUKADA, K.UCHINOKURA, Y.J.WANG, V.KIRYUKHIN, R.J.BIRGENEAU, Physical Review B **61** (2000), 4103
- 169 S.COAD, J.-G.LUSSIER, D.F.MCMORROW, D.MCK.PAUL, Journal of Physics: Condensed Matter **8** (1996), 6251
- 170 S.KATANO, O.FUJITA, J.AKIMITSU, M.NISHI, K.KAKURAI, Y.FUJII, Physical Review B **57** (1998), 10280
- 171 B.GRENIER, J.-P.RENARD, P.VEILLET, C.PAULSEN, G.DHALENNE, A.REVCOLEVSCHI, Physical Review B **58** (1998), 8202
- 172 Y.UCHIYAMA, Y.SASAGO, I.TSUKADA, K.UCHINOKURA, A.ZHELUDÉV, T.HAYASHI, N.MIURA, P.BONI, Physical Review Letters **83** (1999), 632
- 173 A.I.Smirnov, V.N.GLAZKOV, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.LIDL, L.N.DEMIANETS, A.YA.SHAPIRO, Physical Review B **65** (2002), 174422
- 174 J.BOBROFF, N.LAFLORENCIE, L.K.ALEXANDER, A.V.MAHAJAN, B.KOTESWARARAO, P.MENDELS, Physical Review Letters **103** (2009), 047201
- 175 V.N.GLAZKOV, A.I.Smirnov, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.LIDL, K.UCHINOKURA, T.MASUDA, Physical Review Letters **94** (2005), 057205
- 176 V.N.GLAZKOV, A.I.Smirnov, K.UCHINOKURA, T.MASUDA, Physical Review B **65** (2002), 144427
- 177 K.M.KOJIMA, Y.FUDAMOTO, M.LARKIN, G.M.LUKE, J.MERRIN, B.NACHUMI, Y.J.UEMURA, M.HASE, Y.SASAGO, K.UCHINOKURA, Y.AJIRO, A.REVCOLEVSCHI, J.-P.RENARD, Physical Review Letters **79** (1997), 503

- 178 O.NOHADANI, S.WESSEL, S.HAAS, Physical Review Letters **95** (2005), 227201
- 179 R.YU, O.NOHADANI, S.HAAS, T.ROSCILDE, Physical Review B **82** (2010), 134437
- 180 Е.К.ЗАВОЙСКИЙ, М.М.АЛЬТШУЛЕР, Б.М.КОЗЫРЕВ, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **14** (1944), 407
- 181 E.ZAVOISKY, Journal of Physics (USSR) **9** (1945), 211
- 182 E.ZAVOISKY, Journal of Physics (USSR) **9** (1945), 245
- 183 E.ZAVOISKY, Journal of Physics (USSR) **10** (1946), 197
- 184 Л.Д.ЛАНДАУ, Е.М.ЛИФШИЦ, Теоретическая физика, том 5: Статистическая физика, Наука, Москва (1976)
- 185 J.H.VAN VLECK, Physical Review **74** (1948), 1146
- 186 M.A.FAYZULLIN, R.M.EREMINA, M.V.EREMIN, A.DITTL, N.VAN WELL, F.RITTER, W.ASSMUS, J.DEISENHOFER, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.LOIDL, Physical Review B **88** (2013), 174421
- 187 D.ZAKHAROV, H.A.KRUG VON NIDDA, M.EREMIN, J.DEISENHOFER, R.EREMINA, A.LOIDL, Anisotropic Exchange in Spin Chains, in Quantum Magnetism (editors B.Barbara and Y.Imry and G.Sawatzky and P.C.E.Stamp), Springer Netherlands, Dordrecht (2008)
- 188 P.W.ANDERSON, Journal of the Physical Society of Japan **9** (1954), 316
- 189 L.H.PIETTE, W.A.ANDERSON, Journal of Chemical Physics **34** (1959), 899
- 190 Z.G.SOOS, K.T.MCGREGOR, T.T.P.CHEUNG, A.J.SILVERSTEIN, Physical Review B **16** (1977), 3036
- 191 M.OSHIKAWA, I.AFFLECK, Physical Review B **65** (2002), 134410
- 192 M.OSHIKAWA, I.AFFLECK, Physical Review Letters **82** (1999), 5136
- 193 S.C.FURUYA, M.SATO, Journal of the Physical Society of Japan **84** (2015), 033704
- 194 M.T.JONES, D.B.CHESTNUT, Journal of Chemical Physics **38** (1963), 1311
- 195 J.UBBINK, J.A.POULIS, H.J.GERRITSEN, C.J.GORTER, Physica **18** (1952), 361
- 196 N.J.POULIS, J.VAN DEN HANDEL, J.UBBINK, J.A.POULIS, C.J.GORTER, Physical Review **82** (1951), 552
- 197 C.KITTEL, Physical Review **82** (1951), 565
- 198 F.KEFFER, C.KITTEL, Physical Review **85** (1952), 329
- 199 T.NAGAMIYA, K.YOSIDA, R.KUBO, Advances in Physics **13** (1955)
- 200 А.Г.ГУРЕВИЧ, Г.А.МЕЛКОВ, Магнитные колебания и волны, Наука, Москва (1994)

- 201 Е.А.ТУРОВ, Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов, Академия наук СССР, Москва (1963)
- 202 Ч.КИТТЕЛЬ, Квантовая теория твёрдых тел, Наука, Москва (1967)
- 203 S.Totn, Spinw (2020), <https://spinw.org/>
- 204 S.Totn, B.LAKE, Journal of Physics: Condensed Matter **27** (2015), 166002
- 205 А.Ф.АНДРЕЕВ, В.И.МАРЧЕНКО, Успехи физических наук **130** (1980), 39
- 206 A.V.CHUBUKOV, D.I.GOLOSOV, Journal of Physics: Condensed Matter **3** (1991), 69
- 207 L.E.SVISTOV, L.A.PROZOROVA, A.M.FARUTIN, A.A.GIPPIUS, K.S.ОКНОТНИКОВ, A.A.BUSH, K.E.KAMENTSEV, E.A.TISHCHENKO, Journal of Experimental and Theoretical Physics **108** (2009), 1000
- 208 Л.А.ПРОЗОРОВА, В.И.МАРЧЕНКО, Ю.В.КРАСНЯК, Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **41** (1985), 522
- 209 I.A.ZALIZNYAK, V.I.MARCHENKO, S.V.PETROV, L.A.PROZOROVA, A.V.CHUBUKOV, JETP Letters **47** (1988), 211
- 210 E.ČIŽMAR, M.OZEROV, J.WOSNITZA, B.THIELEMANN, K.W.KRAMER, Ch.RÜEGG, O.PIOVESANA, M.KLANJŠEK, M.HORVATIC, C.BERTHIER, S.A.ZVYAGIN, Physical Review B **82** (2010), 054431
- 211 A.K.KOLEZHUK, V.N.GLAZKOV, H.TANAKA, A.OOSAWA, Physical Review B **70** (2004), 020403
- 212 V.N.GLAZKOV, A.I.SMIRNOV, A.KOLEZHUK, H.TANAKA, A.OOSAWA, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007), e454
- 213 A.M.FARUTIN, V.I.MARCHENKO, Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **83** (2006), 282
- 214 Г.Д.БОГОМОЛОВ, Прикладная электродинамика, уч.пособие МФТИ (1979)
- 215 В.Н.ГЛАЗКОВ, Экспериментальное исследование спин-пайерлсовского магнетика с дефектами. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, ИФП им.П.Л.Капицы РАН (2003)
- 216 A.I.SMIRNOV, V.N.GLAZKOV, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **300** (2006), 216
- 217 R.D.WILLETT, C.DWIGGINS, R.F.KRUH, R.E.RUNDLE, The Journal of Chemical Physics **38** (1963), 2429
- 218 K.TAKATSU, W.SHIRAMURA, H.TANAKA, Journal of the Physical Society of Japan **66** (1997), 1611
- 219 A.OOSAWA, M.ISHII, H.TANAKA, Journal of Physics: Condensed Matter **11** (1999), 265
- 220 W.SHIRAMURA, K.TAKATSU, H.TANAKA, K.KAMISHIMA, M.TAKAHASHI, H.MITAMURA, T.GOTO, Journal of the Physical Society of Japan **66** (1997), 1900

- 221 Ch.Ruegg, N.Cavadini, A.Furrer, H.-U.Güdel, K.Kramer, H.Mutka, A.Wildes, K.Habicht, P.Vorderwisch, *Nature* **423** (2003), 62
- 222 S.Kimura, M.Hagiwara, H.Tanaka, A.K.Kolezhuk, K.Kindo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** (2007), 1218
- 223 H.Tanaka, W.Shiramura, T.Takatsu, B.Kurniawan, M.Takahashi, K.Kamishima, K.Takizawa, H.Mitamura, T.Goto, *Physica B: Condensed Matter* **246-247** (1998), 230
- 224 N.Cavadini, Ch.Ruegg, A.Furrer, H.-U.Güdel, K.Krämer, H.Mutka, P.Vorderwisch, *Physical Review B* **65** (2002), 132415
- 225 H.Tanaka, T.Takatsu, W.Shiramura, T.Kambe, H.Nojiri, T.Yamada, S.Okubo, H.Ohta, M.Motokawa, *Physica B: Condensed Matter* **246-247** (1998), 545
- 226 M.Fujisawa, T.Ono, H.Fujiwara, H.Tanaka, V.Sikolenko, M.Meissner, P.Smeibidl, S.Gerischer, H.A.Graf, *Journal of the Physical Society of Japan* **75** (2006), 033702
- 227 T.Suzuki, I.Watanabe, F.Yamada, M.Yamada, Y.Ishii, T.Kawamata, T.Goto, H.Tanaka, *Journal of Physics: Conference Series* **225** (2010), 012054
- 228 Y.Shindo, H.Tanaka, *Journal of the Physical Society of Japan* **73** (2004), 2642
- 229 А.И.Смирнов, В.Н.Глазков, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **132** (2007), 984
- 230 В.Н.Глазков, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **158** (2020), 57
- 231 L.P.Battaglia, A.B.Corradi, U.Geiser, R.D.Willett, A.Motori, F.Sandrolini, L.Antolini, T.Manfredini, L.Menabue, G.C.Pellacani, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* (1988), 265
- 232 M.B.Stone, I.Zaliznyak, D.H.Reich, C.Broholm, *Physical Review B* **64** (2001), 144405
- 233 M.B.Stone, C.Broholm, D.H.Reich, O.Tchernyshyov, P.Vorderwisch, N.Harrison, *Physical Review Letters* **96** (2006), 257203
- 234 A.Daoud, A.B.Salah, C.Chappert, J.P.Renard, A.Cheikhrouhou, T.Duc, M.Verdaguer, *Physical Review B* **33** (1986), 6253
- 235 T.Yankova, D.Hüvonen, S.Mühlbauer, D.Schmidiger, E.Wulf, S.Zhao, A.Zheludev, T.Hong, V.O.Garlea, R.Custelcean, G.Ehlers, *Philosophical Magazine* **92** (2012), 2629
- 236 M.B.Stone, I.A.Zaliznyak, T.Hong, C.L.Broholm, D.H.Reich, *Nature* **440** (2006), 187
- 237 T.Hong, C.Stock, I.Cabrera, C.Broholm, Y.Qiu, J.B.Leao, S.J.Poulton, J.R.D.Copley, *Physical Review B* **82** (2010), 184424
- 238 M.Theede, A.Mannig, M.Mansson, D.Hüvonen, R.Khasanov, E.Morenzoni, A.Zheludev, *Physical Review Letters* **112** (2014), 087204
- 239 G.Perren, J.S.Möller, D.Hüvonen, A.A.Podlesnyak, A.Zheludev, *Physical Review B* **92** (2015), 054413

- 240 D.HÜVONEN, G.BALLON, A.ZHELUDÈV, Physical Review B **88** (2013), 094402
- 241 W.H.PRESS, S.A.TEUKOLSKY, W.T.VETTERLING, B.P.FLANNERY, Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, 3rd edition (2007)
- 242 H.-A.KRUG VON NIDDA, L.E.SVISTOV, M.V.EREMIN, R.M.EREMINA, A.LOIDL, V.KATAEV, A.VALIDOV, A.PROKOFIEV, W.ASSMUS, Physical Review B **65** (2002), 134445
- 243 N.O.MORENO, P.G.PAGLIUSO, C.RETTORI, J.S.GARDNER, J.L.SARRAO, J.D.THOMPSON, D.L.HUBER, J.F.MITCHELL, J.J.MARTINEZ, S.B.OSEROFF, Physical Review B **63** (2001), 174413
- 244 J.DEISENHOFER, M.V.EREMIN, D.V.ZAKHAROV, V.A.IVANSHIN, R.M.EREMINA, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.A.MUKHIN, A.M.BALBASHOV, A.LOIDL, Physical Review B **65** (2002), 104440
- 245 J.DEISENHOFER, B.I.KOCHELAEV, E.SHILLOVA, A.M.BALBASHOV, A.LOIDL, H.-A.KRUG VON NIDDA, Physical Review B **68** (2003), 214427
- 246 M.A.FAYZULLIN, R.M.EREMINA, M.V.EREMIN, A.DITTL, N.VAN WELL, F.RITTER, W.ASSMUS, J.DEISENHOFER, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.LOIDL, Physical Review B **88** (2013), 174421
- 247 R.M.EREMINA, M.V.EREMIN, V.N.GLAZKOV, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.LOIDL, Physical Review B **68** (2003), 014417
- 248 B.PILAWA, Journal of Physics: Condensed Matter **9** (1997), 3779
- 249 М.А.ФАЙЗУЛЛИН, Исследование анизотропных обменных взаимодействий в монокристаллах Cs_2CuCl_4 и $(2,3\text{-}dmpyH)_2CuBr_4$ методом ЭПР. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Казанский (Приволжский) федеральный университет (2015)
- 250 A.SHAPIRO, C.P.LANDEE, M.M.TURNBULL, J.JORNET, M.DEUMAL, J.J.NOVOA, M.A.ROBB, W.LEWIS, J.Am.Chem.Soc. **129** (2007), 952
- 251 D.SCHMIDIGER, P.BOUILLOT, T.GUIDI, R.BEWLEY, C.KOLLATH, T.GIAMARCHI, A.ZHELUDÈV, Physical Review Letters **111** (2013), 107202
- 252 K.NINIOS, T.HONG, T.MANABE, C.HOTTA, S.N.HERRINGER, M.M.TURNBULL, C.P.LANDEE, Y.TAKANO, H.B.CHAN, Physical Review Letters **108** (2012), 097201
- 253 T.HONG, Y.H.KIM, C.HOTTA, Y.TAKANO, G.TREMELLING, M.M.TURNBULL, C.P.LANDEE, H.-J.KANG, N.B.CHRISTENSEN, K.LEFMANN, K.P.SCHMIDT, G.S.UHRIG, C.BROHOLM, Physical Review Letters **105** (2010), 137207
- 254 D.SCHMIDIGER, S.MÜHLBAUER, S.N.GVASALIYA, T.YANKOVA, A.ZHELUDÈV, Physical Review B **84** (2011), 144421
- 255 M.OZEROV, M.MAKSYMENKO, J.WOSNITZA, A.HONECKER, C.P.LANDEE, M.M.TURNBULL, S.C.FURUYA, T.GIAMARCHI, S.A.ZVYAGIN, Physical Review B **92** (2015), 241113

- 256 A.I.SMIRNOV, T.A.SOLDATOV, K.YU.POVAROV, A.YA.SHAPIRO, Physical Review B **91** (2015), 174412
- 257 KIRILL YU. POVAROV, TIMOFEI A. SOLDATOV, REN-BO WANG, ANDREY ZHELUDEV, ALEXANDER I. SMIRNOV, OLEG A. STARYKH, Physical Review Letters **128** (2022), 187202
- 258 A.S.MOSKVIN, I.G.BOSTREM, Soviet Physics, Solid State **19** (1977), 1532
- 259 F.KEFFER, Physical Review **126** (1962), 896
- 260 M.FUJISAWA, J.-I.YAMAURA, H.TANAKA, H.KAGEYAMA, Y.NARUMI, K.KINDO, Journal of the Physical Society of Japan **72** (2003), 694
- 261 M.FUJISAWA, Magnetic quantum phase transitions induced by magnetic field, pressure and impurities in gapped spin systems. PhD Thesis, Tokyo Institute of Technology (2005)
- 262 A.ZHELUDEV, V.O.GARLEA, A.TSVELIK, L.-P.REGNAULT, K.HABICHT, K.KIEFER, B.ROESSLI, Physical Review B **80** (2009), 214413
- 263 V.O.GARLEA, A.ZHELUDEV, L.-P.REGNAULT, J.-H.CHUNG, Y.QIU, M.BOEHM, K.HABICHT, M.MEISSNER, Physical Review Letters **100** (2008), 037206
- 264 M.FUJISAWA, H.TANAKA, T.SAKAKIBARA, Progress of Theoretical Physics Supplement **159** (2005), 212
- 265 V.O.GARLEA, A.ZHELUDEV, K.HABICHT, M.MEISSNER, B.GRENIER, L.-P.REGNAULT, E.RESSOCHE, Physical Review B **79** (2009), 060404
- 266 M.FUJISAWA, K.SHIRAKI, S.OKUBO, H.OHTA, M.YOSHIDA, H.TANAKA, T.SAKAI, Physical Review B **80** (2009), 012408
- 267 A.ZHELUDEV, Web-page: Neutron scattering and magnetism (eth-zürich)> quantum materials, <https://neutron.ethz.ch/quantum-materials> (2021)
- 268 F.SCHRETTLE, S.KROHNS, P.LUNKENHEIMER, A.LOIDL, E.WULF, T.YANKOVA, A.ZHELUDEV, Physical Review B **87** (2013), 121105
- 269 А.П.ПЯТАКОВ, А.К.ЗВЕЗДИН, Успехи физических наук **182** (2012), 593
- 270 A.LAPPAS, V.ALEXANDRAKIS, J.GIAPINTZAKIS, V.POMJAKUSHIN, K.PRASSIDES, A.SCHENCK, Physical Review B **66** (2002), 014428
- 271 K.HASHI, N.TSUJII, T.SHIMIZU, A.GOTO, H.KITAZAWA, S.OHKI, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007), 1242
- 272 B.M.WANKLYN, F.R.WONDRE, B.J.GARRARD, S.H.SMITH, W.DAVISON, Journal of Materials Science **13** (1978), 89
- 273 A.I.SMIRNOV, V.N.GLAZKOV, H.-A.KRUG VON NIDDA, A.LOIDL, L.N.DEMIANETS, A.YA.SHAPIRO, Physical Review B **65** (2002), 174422
- 274 A.I.SMIRNOV, V.N.GLAZKOV, T.KASHIWAGI, S.KIMURA, T.FUJITA, K.KINDO, A.YA.SHAPIRO, L.N.DEMIANETS, Physical Review B **77** (2008), 100401

- 275 M.HAGIWARA, K.KATSUMATA, I.AFFLECK, B.I.HALPERIN, J.P.RENARD, Physical Review Letters **65** (1990), 3181
- 276 S.H.GLARUM, S.GESCHWIND, K.M.LEE, M.L.KAPLAN, J.MICHEL, Physical Review Letters **67** (1991), 1614
- 277 S.KIMURA, H.OHTA, M.MOTOKAWA, T.YOKOO, J.AKIMITSU, Journal of the Physical Society of Japan **67** (1998), 2514
- 278 K.KATSUMATA, Journal of Physics: Condensed Matter **12** (2000), R589
- 279 E.S.SORENSEN, I.AFFLECK, Physical Review B **49** (1994), 15771
- 280 A.ZHELUDOV, T.MASUDA, K.UCHINOKURA, S.E.NAGLER, Physical Review B **64** (2001), 134415
- 281 A.ESCUER, R.VICENTE, X.SOLANS, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1997), 531
- 282 A.ESCUER, R.VICENTE, X.SOLANS, Structural information for
ntenp at the cambridge crystallographic data centre (ccdc),
[https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Doi=10.1039\(2021\)](https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Doi=10.1039(2021))
- 283 A.ZHELUDOV, T.MASUDA, B.SALES, D.MANDRUS, T.PAPENBROCK, T.BARNES, S.PARK, Physical Review B **69** (2004), 144417
- 284 M.HAGIWARA, L.P.REGNAULT, A.ZHELUDOV, A.STUNAULT, N.METOKI, T.SUZUKI, S.SUGA, K.KAKURAI, Y.KOIKE, P.VORDERWISCH, J.-H.CHUNG, Physical Review Letters **94** (2005), 177202
- 285 M.HAGIWARA, H.TSUJII, C.R.ROTUNDU, B.ANDRAKA, Y.TAKANO, N.TATEIWA, T.C.KOBAYASHI, T.SUZUKI, S.SUGA, Physical Review Letters **96** (2006), 147203
- 286 N.TATEIWA, M.HAGIWARA, H.ARUGA-KATORI, T.C.KOBAYASHI, Physica B: Condensed Matter **329-333** (2003), 1209
- 287 Y.NARUMI, M.HAGIWARA, M.KOHNO, K.KINDO, Physical Review Letters **86** (2001), 324
- 288 T.TONEGAWA, T.NAKAO, M.KABURAGI, Journal of the Physical Society of Japan **65** (1996), 3317
- 289 L.P.REGNAULT, A.ZHELUDOV, M.HAGIWARA, A.STUNAULT, Physical Review B **73** (2006), 174431
- 290 M.HAGIWARA, RIKEN Review **44** (2002), 144
- 291 M.HAGIWARA, Molecular Physics **100** (2002), 1489
- 292 L.E.SVISTOV, A.I.SMIRNOV, L.A.PROZOROVA, O.A.PETRENKO, L.N.DEMIANETS, A.YA.SHAPIRO, Physical Review B **67** (2003), 094434
- 293 V.N.GLAZKOV, A.I.SMIRNOV, A.ZHELUDOV, B.C.SALES, Physical Review B **82** (2010), 184406

- 294 S.A.ZVYAGIN, J.WOSNITZA, A.K.KOLEZHUK, V.S.ZAPF, M.JAIME, A.PADUAN-FILHO, V.N.GLAZKOV, S.S.SOSIN, A.I.SMIRNOV, Physical Review B **77** (2008), 092413
- 295 T.A.SOLDATOV, A.I.SMIRNOV, K.YU.POVAROV, A.PADUAN-FILHO, A.ZHELUDEV, Physical Review B **101** (2020), 104410
- 296 Б.Н.ГЛАЗКОВ, Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **112** (2020), 688
- 297 B.N.FIGGIS, P.A.REYNOLDS, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1986), 125
- 298 A.PADUAN-FILHO, R.D.CHIRICO, K.O.JOUNG, R.L.CARLIN, The Journal of Chemical Physics **74** (1981), 4103
- 299 A.PADUAN-FILHO, X.GRATENS, N.F.OLIVEIRA, Physical Review B **69** (2004), 020405
- 300 N.TSYRULIN, C.D.BATISTA, V.S.ZAPF, M.JAIME, B.R.HANSEN, C.NIEDERMAYER, K.C.RULE, K.HABICHT, K.PROKES, K.KIEFER, E.RESSOCHE, A.PADUAN-FILHO, M.KENZELMANN, Journal of Physics: Condensed Matter **25** (2013), 216008
- 301 S.A.ZVYAGIN, J.WOSNITZA, C.D.BATISTA, M.TSUKAMOTO, N.KAWASHIMA, J.KRZYSTEK, V.S.ZAPF, M.JAIME, N.F.OLIVEIRA, A.PADUAN-FILHO, Physical Review Letters **98** (2007), 047205
- 302 A.LOPEZ-CASTRO, M.R.TRUTER, J.Chem.Soc. (1963), 1309
- 303 A.S.SHERBAKOV, O.I.UTESOV, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **518** (2021), 167390
- 304 N.PAPANICOLAOU, P.SPATHIS, Journal of Physics: Condensed Matter **2** (1990), 6575
- 305 A.V.SIZANOV, A.V.SYROMYATNIKOV, Physical Review B **84** (2011), 054445
- 306 K.M.DIEDERIX, J.P.GROEN, T.O.KLAASSEN, N.J.POULIS, R.L.CARLIN, Physica B+C **97** (1979), 113
- 307 В.М.КАЛИТА, В.М.ЛОКТЕВ, Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **93** (2011), 592
- 308 D.HÜVONEN, G.BALLON, A.ZHELUDEV, Physical Review B **88** (2013), 094402
- 309 D.HÜVONEN, S.ZHAO, G.EHLERS, M.MÄNSSON, S.N.GVASALIYA, A.ZHELUDEV, Physical Review B **86** (2012), 214408
- 310 S.HÜVONEN, S.ZHAO, M.MÄNSSON, T.YANKOVA, E.RESSOCHE, C.NIEDERMAYER, M.LAVER, S.N.GVASALIYA, A.ZHELUDEV, Physical Review B **85** (2012), 100410
- 311 A.PRESCIMONE, C.J.MILIOS, S.MOGGACH, J.E.WARREN, A.R.LENNIE, J.SANCHEZ-BENITEZ, K.KAMENEV, R.BIRCHER, M.MURRIE, S.PARSONS, E.K.BRECHIN, Angewandte Chemie International Edition **47** (2008), 2828
- 312 J.WANG Y.FENG, R.JARAMILLO, J.VAN WEZEL, P.C.CANFIELD, T.F.ROSENBAUM, Physical Review B **86** (2012), 014422

- 313 YU.SHIMAKAWA, H.SHIRAKI, T.SAITO, Journal of the Physical Society of Japan **77** (2008), 113702
- 314 А.И.СМИРНОВ, В.Н.ГЛАЗКОВ, А.Н.ВАСИЛЬЕВ, Л.И.ЛЕОНЮК, С.М.КОАД, Д.МАК Пол, Г.ДАЛЕН, А.РЕВКОЛЕВЧИ, Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **64** (1996), 277
- 315 А.И.СМИРНОВ, В.Н.ГЛАЗКОВ, Л.И.ЛЕОНЮК, А.Г.ВЕТКИН, Р.М.ЕРЕМИНА, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **114** (1998), 1876
- 316 S.NISHIMOTO, N.SHIBATA, C.HOTTA, Nature Communications **4** (2013), 2287
- 317 T.INAMI, Y.AJIRO, T.GOTO, Journal of the Physical Society of Japan **65** (1996), 2374
- 318 V.N.GLAZKOV, YU.V.KRASNIKOVA, D.HÜVONEN, A.ZHELUDEV, Journal of Physics: Condensed Matter **28** (2016), 206003
- 319 V.N.GLAZKOV, G.SKOBLIN, D.HÜVONEN, T.S.YANKOVA, A.ZHELUDEV, Journal of Physics: Condensed Matter **26** (2014), 486002
- 320 V.N.GLAZKOV, YU.V.KRASNIKOVA, D.HÜVONEN, A.ZHELUDEV, Journal of Physics: Conference Series **969** (2018), 012104
- 321 D.SCHMIDIGER, K.YU.POVAROV, S.GALESKI, N.REYNOLDS, R.BEWLEY, T.GUIDI, J.OLLIVIER, A.ZHELUDEV, Physical Review Letters **116** (2016), 257203
- 322 B.BONIS, R.SARDOS, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris **276** (1973), 689
- 323 E.HENNER, I.SHAPOSHNIKOV, B.BONIS, R.SARDOS, Journal of Magnetic Resonance **32** (1978), 107
- 324 YU.V.KRASNIKOVA, V.N.GLAZKOV, A.PONOMARYOV, S.A.ZVYAGIN, K.YU.POVAROV, S.GALESKI, A.ZHELUDEV, Physical Review B **100** (2019), 144446
- 325 YU.V.KRASNIKOVA, V.N.GLAZKOV, M.A.FAYZULLIN, D.SCHMIDIGER, K.YU.POVAROV, S.GALESKI, A.ZHELUDEV, Journal of Physics: Conference Series **969** (2018), 012113