

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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Институте физических проблем им. П. Л. Капицы РАН

Официальные оппоненты:

**Грановский Александр Борисович**, д.ф.-м.н., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”

**Демидов Виктор Владимирович**, д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН”

**Сыромятников Арсений Владиславович**, д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение “Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра “Курчатовский институт””

Ведущая организация:

Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН

Защита состоится 1 марта 2023 г. на заседании диссертационного совета 24.1.140.01 при Институте физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, расположенном по адресу: 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физических проблем им. П. Л. Капицы РАН (Москва, ул. Косыгина 2) и на сайте Института ([www.kapitza.ras.ru](http://www.kapitza.ras.ru))

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” 202 \_\_ года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
24.1.140.01, к.ф.-м.н.

Алексей Николаевич Юдин

# Общая характеристика работы

## Актуальность темы

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  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ , где в широкой области температур выше переходов в сверхтекучие состояния наблюдаются сильные эффекты квантового вырождения. В литературе сформировалось несколько терминов, используемых для обозначения низкотемпературных парамагнетиков: *спиновая жидкость* (подчеркивая аналогию с “незатвердевающими” квантовыми жидкостями) [1], *коллективный парамагнетик* [2] и *квантовый магнетик* [3].

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. Структура различных упорядоченных и неупорядоченных фаз низкотемпературных парамагнетиков, 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 рассматривается один из типов низкотемпературных парамагнетиков: *спин-щелевые парамагнетики*. К спин-щелевым парамагнетикам относятся магнитные диэлектрики с антиферромагнитным взаимодействием спинов, не демонстрирующие возникновения традиционного магнитного порядка, в спектре коллективных возбуждений которых присутствует энергетическая щель. 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 низкотемпературным парамагнетикам связан с относительной простотой их устройства, сочетающейся с многообразием тонких эффектов, специфичных для конкретных систем, а также с возможностью воздействовать на эти системы, 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 парамагнетиков 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 гейзенберговского спин-щелевого парамагнетика 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 (РНСС) и трёхмерная ( $\text{TlCuCl}_3$ ) системы связанных димеров, квазиодномерные спиновые системы типа “спиновая лестница” (DIMPY) и “спиновая трубка” ( $\text{suI-Cu}_2\text{Cl}_4$ ), цепочки спинов  $S = 1$  халдейновского ( $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ) 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. Основные экспериментальные результаты получены в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН. Чувствительность и высокое энергетическое разрешение метода электронного спинового резонанса позволяет обнаруживать небольшие расщепления подуровней спиновых возбуждений, наблюдать и однозначно идентифицировать переходы между различными подуровнями, фиксировать изменение спектра возбуждений в упорядоченных фазах. 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.

## 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  $\text{TlCuCl}_3$ , двумерной системы связанных димеров РНСС, одномерной спиновой системы типа “спиновая трубка”  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ , 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 спиновых уровней 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 ( $\text{TlCuCl}_3$ , РНСС, система типа “спиновая лестница” DIMPY,  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ , система с халдейновскими цепочками спинов  $S = 1$   $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , NTENP). [C2,C5,C7,C8,C10,C13,C15]
- Экспериментальное наблюдение различных режимов спиновой релаксации в спин-щелевых парамагнетиках в широком диапазоне температур ( $\text{TlCuCl}_3$ , РНСС, DIMPY, NTENP), изучение влияния различных видов немагнитного разбавления на релаксацию спиновой прецессии (для РНСС: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 РНСС. [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 [8] мод магнитного резонанса в низкотемпературных парамагнети-

ках как в низкополевой парамагнитной фазе, так и в фазе с индуцированным полем антиферромагнитным упорядочением (на примере  $\text{TiCuCl}_3$ ,  $\text{RNiS}_2$ ,  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NTENP}$ ). [C2,C7,C8,C10]

Новизна полученных экспериментальных результатов обеспечивается применением чувствительной методики многочастотной низкотемпературной спектроскопии электронного магнитного резонанса, использованием образцов высокого качества, проведением экспериментов на различных образцах и в различных условиях (при разных ориентациях приложенного магнитного поля, разных температурах). 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 [8] 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.

## Апробация работы

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

- C1 Глазков В.Н., “Антиферромагнитный резонанс в спин-щелевом магнетике с сильной одноионной 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.Wosnitzer, A.K.Kolezhuk, V.S.Zapf, M.Jaime, A.Paduan-Filho, V.N.Glazkov, S.S.Sosin, and A.I.Smirnov, “Spin dynamics of  $NiCl_2-4SC(NH_2)_2$  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  $PbNi_2V_2O_8$  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:

СК1 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  $(C_4H_{12}N_2)(Cu_2Cl_6)$ ", J.Phys.:Conf.Series **969**, 012104 (2018)

СК2 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  $(C_7H_{10}N)_2Cu_{(1-x)}Zn_xBr_4$ ", J.Phys.:Conf.Series **969**, 012113 (2018)

СК3 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 НТ-37 (Казань, 2015), НТ-36 (Санкт-Петербург, 2012), НТ-35 (Черноголовка, 2009); Международная конференция MR-70 (Казань, 2014); Международная конференция "Резонансы в конденсированных средах - Альтшулер 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 и объём диссертации

Диссертация состоит из тринадцати глав, разбитых на шесть частей: вводную часть (одна глава), часть с описанием экспериментальной методики и особенностей её применения к исследуемым системам (три главы), три части с изложением результатов (три главы посвящены исследованиям различных низкотемпературных парамагнетиков на основе ионов со спином



$S = 1/2$ , три главы — спиновым системам на основе ионов со спином  $S = 1$  и две главы — влиянию немагнитного разбавления на свойства спин-щелевых парамагнетиков) и заключительную часть.

Общий объём работы составляет 302 страницы текста и включает в себя основной текст, список литературы из 325 наименований и 155 рисунков.

## Личный вклад автора

Автором лично формулировалась постановка задач для исследования, автор участвовал в получении представленных в работе экспериментальных результатов, участвовал в обработке полученных данных, их теоретическом анализе и численном моделировании, участвовал в конструировании, монтаже и наладке используемых экспериментальных установок. Часть результатов получена в результате бакалаврских, магистерских и аспирантских исследований, выполненных под руководством автора.

# СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

## Часть I. Введение.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, формулируются задачи исследования и описывается структура диссертации.

**В первой главе** представлен обзор свойств низкотемпературных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений (спин-щелевых парамагнетиков). Щелевой спектр возбуждений (см. рис. 1) возникает, например, в димеризованных спиновых цепочках, двумерных и трёхмерных системах связанных димеров, в спиновых системах типа “спиновая лестница”, а в случае спина  $S = 1$  в однородных цепочках (халдейновских спиновых цепочках) или в случае присутствия сильной одноионной анизотропии типа “лёгкая плоскость”. Также в этой главе даётся краткий обзор специфичных для спин-щелевых парамагнетиков явлений и подходов к описанию их свойств: возникновения индуцированного антиферромагнитного порядка выше поля закрытия спиновой щели  $H_{c1} \simeq \Delta/(g\mu_B)$  (здесь  $\Delta$  — щель в спектре возбуждений), расщепления подуровней триплетных возбуждений в присутствии анизотропных спин-спиновых взаимодействий, рассматривается применение гидродинамической модели [8] для описания свойств низкотемпературного парамагнетика с щелевым спектром возбуждений как ниже, так и выше поля закрытия спиновой щели  $H_{c1}$ .

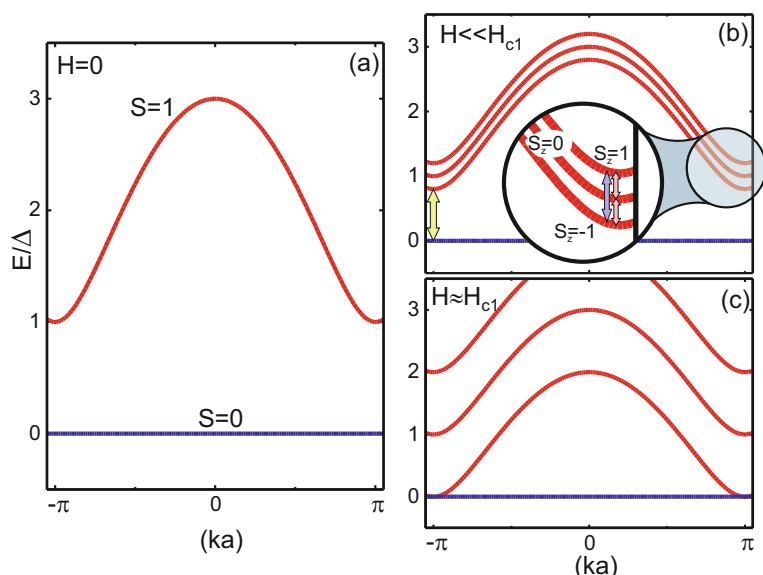


Рис. 1: Схема спектра элементарных возбуждений спин-щелевого парамагнетика: (а) в нулевом поле; (b) в слабом магнитном поле; (с) в поле, близком к  $H_{c1}$ . Стрелками на панели (b) показаны возможные переходы между триплетными подуровнями и синглет-триплетные переходы.

## Часть II. Экспериментальная методика

**Во второй главе** представлен краткий обзор основ методики магнитно-резонансной спектроскопии: рассмотрены явления парамагнитного и антиферромагнитного резонансов и применяемые в работе подходы к их описанию. Кратко рассмотрены связь наблюдаемой ширины линии парамагнитного резонанса с анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями и влияние обменного взаимодействия на форму и ширину линии парамагнитного резонанса в рамках модели обменного сужения.

**В третьей главе** рассмотрена специфика применения магнитно-резонансной спектроскопии к изучению спин-щелевых парамагнетиков.

Наблюдение резонансного поглощения в спин-щелевых парамагнетиках возможно (см. рис. 1) при переходах между триплетными подуровнями, при синглет-триплетных переходах в полях, меньших критического поля закрытия спиновой щели, а также при наблюдении антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе. Особенностью наблюдения разрешённых переходов между триплетными подуровнями является возможность возбуждения таких переходов по всем заселённым состояниям в  $k$ -пространстве с усреднением результирующего спектра ЭПР. Анизотропные спин-спиновые взаимодействия (такие, как взаимодействие Дзялошинского-Мории) приводят к расщеплению триплетных подуровней (тонкой структуре), аналогичному действию кристаллического поля на ион со спином  $S = 1$  [9]. Синглет-триплетные переходы запрещены в обменном приближении, но могут быть разрешены в определённых точках  $k$ -пространства при наличии нарушающих обменную симметрию взаимодействий соответствующей пространственной периодичности. Спецификой ан-

тиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитной фазе при  $H > H_{c1}$  является малость параметра порядка вблизи от критического поля, что, в частности, разрешает продольные колебания антиферромагнитного параметра порядка.

В спин-щелевых парамагнетиках может быть выделено несколько режимов спиновой релаксации. При  $T \ll \Delta/k_B$  релаксационные процессы могут быть интерпретированы в терминах взаимодействия разреженного газа квазичастиц. Так как интенсивность сигнала ЭПР в этом режиме также пропорциональна количеству термоактивированных возбуждений, то при доминировании  $N$ -частичного взаимодействия квазичастиц в релаксационных процессах ожидается появление степенной связи между шириной линии ЭПР (обратным временем релаксации) и интенсивностью сигнала ЭПР  $\Delta H \propto (I_{\text{EPR}})^{N-1}$ . При высоких температурах  $T \gg J/k_B$  (где  $J$  — характерная для данной спиновой системы величина обменного интеграла) релаксационные процессы описываются классической теорией ван-Флека [9]. В промежуточном интервале температур общего описания релаксационных процессов в низкотемпературном парамагнетике нет, имеется ряд подходов [10, 11], связывающих для некоторых систем температурную зависимость ширины линии ЭПР с анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями.

**В четвёртой главе** описывается используемая в экспериментальном исследовании установка.

Представленные в диссертационной работе результаты получены в основном в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук. Используемый набор многочастотных низкотемпературных спектрометров магнитного резонанса позволяет проводить измерения при температурах от 0.4 К до 300 К, в полях до 12 Тл в диапазоне частот от 9 до 300 ГГц.

## **Часть III. Низкотемпературные парамагнетики на основе ионов со спином $S = 1/2$ .**

**В пятой главе** описываются результаты исследования трёхмерной системы связанных димеров, реализующейся в соединении  $\text{TlCuCl}_3$ . С обнаружения индуцированного полем антиферромагнетизма в этом соединении в конце 90-х [12] началось активное изучение спин-щелевых парамагнетиков в сильных магнитных полях (см. обзор [3]).

В  $\text{TlCuCl}_3$  обнаружено несколько типов сигналов магнитного резонанса (рис. 2, 3): теряющие интенсивность при охлаждении резонансные моды “а”, “b” и “с”, относящиеся к магнитному резонансу термоактивированных триплетных возбуждений; связанная с синглет-триплетными переходами мода

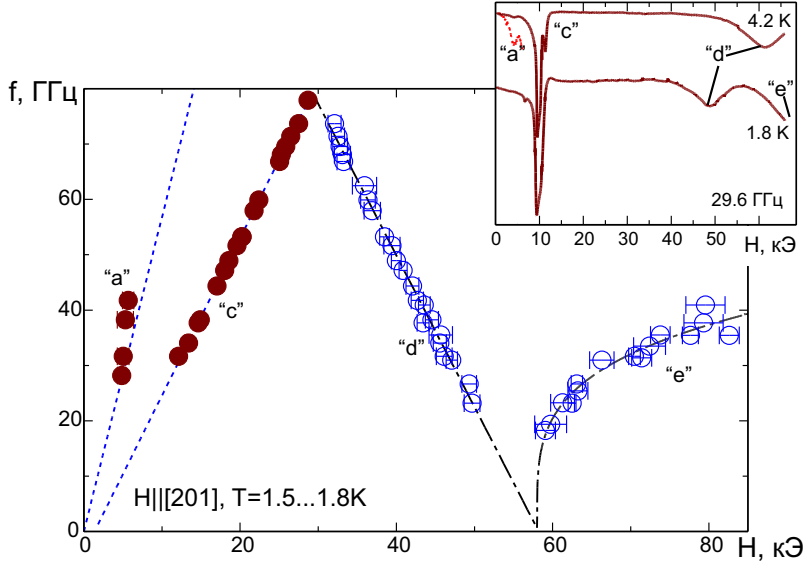


Рис. 2: На вставке: примеры спектров резонансного поглощения в  $\text{TlCuCl}_3$  при  $H \parallel [201]$ , пунктир показывает 5-кратно растянутый по вертикальной оси фрагмент спектра поглощения. Основной рисунок: сводная частотно-полевая диаграмма для магнитного резонанса в  $\text{TlCuCl}_3$  при  $H \parallel [201]$ , пунктирные прямые проведены в модели эффективной анизотропии для триплетных возбуждений, штрих-пунктирные кривые проведены для наглядности.

“d” и наблюдаемая выше поля закрытия спиновой щели мода антиферромагнитного резонанса “e”.

Наблюдение “двухквантового” перехода (моды “a”) с удвоенным наклоном зависимости  $f(H)$  является прямым подтверждением того, что термоактивированные возбуждения  $\text{TlCuCl}_3$  обладают спином  $S = 1$ . Наблюдаемое расщепление основного сигнала ЭПР триплетных возбуждений на две компоненты “b” и “c” (рис. 3) соответствует возникновению эффективной анизотропии для триплетных возбуждений  $\hat{\mathcal{H}}_{eff} = D\hat{S}_Z^2 + E(\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2)$ , связанной с анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями между магнитными ионами. Сравнение наблюдаемых расщеплений в разных ориентациях приложенного поля позволяет установить, что лёгкая ось анизотропии  $Z$  для триплетных возбуждений направлена близко к нормали к плоскости  $(10\bar{2})$  кристалла  $\text{TlCuCl}_3$ , главная константа анизотропии  $D = -(12.7 \pm 1.4)$  ГГц. Найденное направление лёгкой оси ортогонально направлению, выбираемому антиферромагнитным параметром порядка в индуцированной полем антиферромагнитной фазе. Превращение спектра магнитного резонанса триплетных возбуждений в многокомпонентный спектр с разрешённой тонкой структурой описывается полуколичественно в модели обменного сужения линии ЭПР с зависящей от температуры обменной частотой (рис. 3).

Зависимость частоты синглет-триплетных переходов (мода “d”) от поля позволяют проследить зависимость щели в спектре при  $q = 0$  от поля и температуры  $\Delta_{q=0}(H, T)$ . Экспериментально обнаружено, что с ростом температуры изменяется наклон зависимости  $\Delta_{q=0}(H) = \Delta_0(T) - \alpha(T)g\mu_B H$  (здесь  $g$  — низкотемпературное значение  $g$ -фактора триплетных возбуждений): масштабный коэффициент  $\alpha = 1$  при  $T = 1.8$  К и изотропно умень-

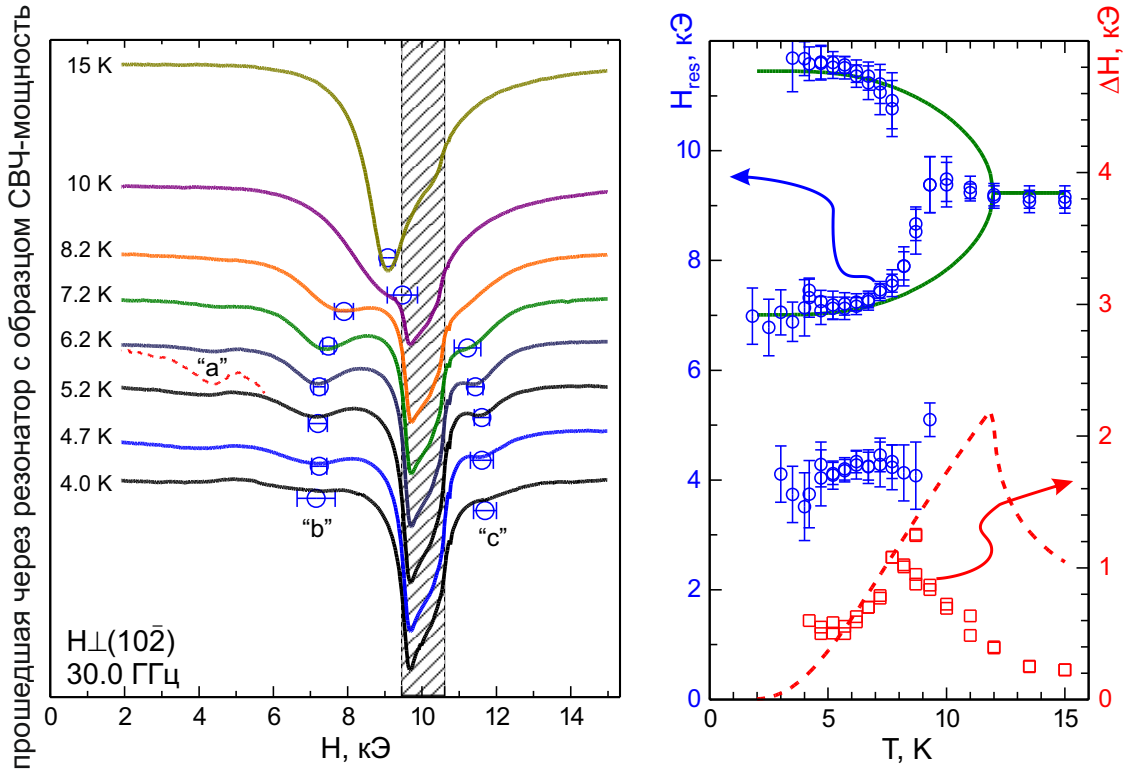


Рис. 3: Слева: изменение спектра магнитного резонанса триплетных возбуждений в  $\text{TlCuCl}_3$  с температурой, пунктир показывает 5-кратно растянутый по вертикальной оси фрагмент спектра поглощения при 6.2 K, кружки отмечают положение основных спектральных компонент, штриховкой отмечен паразитный сигнал ЭПР от загрязнённой поверхности образца. Справа: символами показаны температурные зависимости резонансного поля (кружки, левая ось ординат) и полуширины линии ЭПР (квадраты, правая ось ординат), кривые показывают результаты расчёта в модели обменного сужения с зависящей от температуры обменной частотой.

шается до  $(0.72 \pm 0.07)$  при  $T = 4.2$  K. Этот эффект вероятно связан с взаимодействием триплетных возбуждений друг с другом, но остаётся не описанным теоретически.

Выше критического поля закрытия спиновой щели в  $\text{TlCuCl}_3$  наблюдается мода антиферромагнитного резонанса (АФМР) в индуцированной полем антиферромагнитной фазе (“e”) с нелинейной частотно-полевой зависимостью (рис. 4). Экспериментально наблюдается масштабирование частотно-полевых зависимостей АФМР для разных ориентаций приложенного поля на одну кривую с той же зависимостью от поля, что и измеренная в опытах по нейтронной дифракции [7] величина антиферромагнитного параметра порядка. Это позволяет качественно соотнести наблюдаемую моду антиферромагнитного резонанса в  $\text{TlCuCl}_3$  с независящей в малых полях от поля модой магнитного резонанса обычного антиферромагнетика, частота которой  $f \propto \sqrt{H_a H_e}$  в модели молекулярного поля оказывается пропорциональна намагниченности подрешеток.

Все наблюдаемые моды магнитного резонанса могут быть описаны в рамках гидродинамической модели [8]. Параметры модели были подобраны

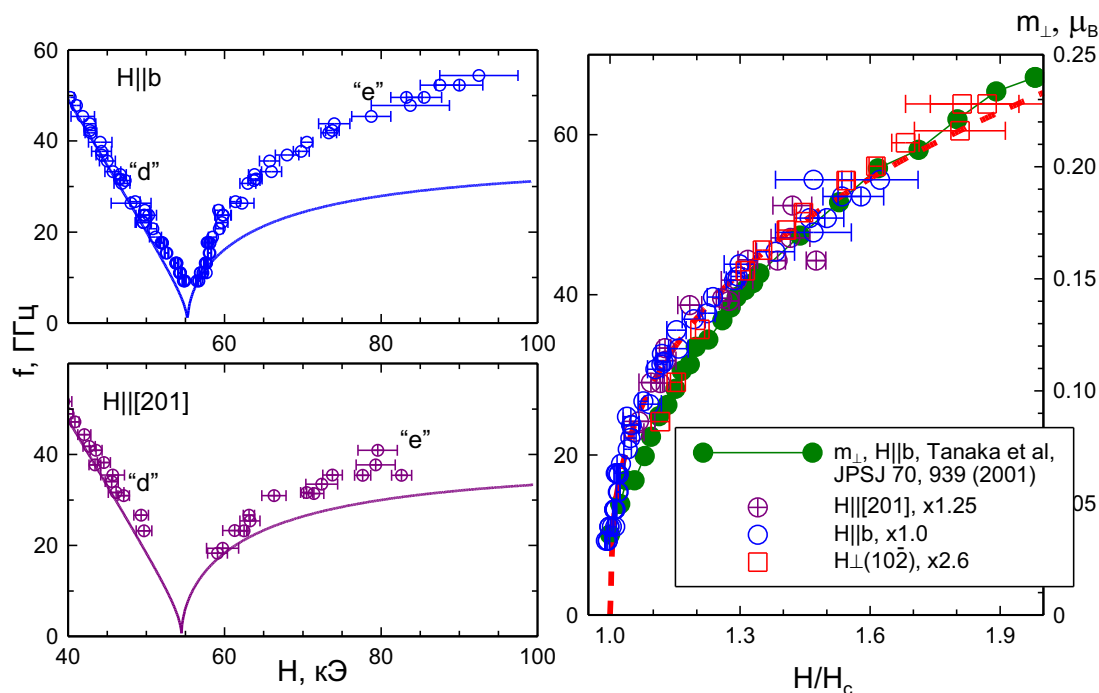


Рис. 4: Слева: частотно-полевые диаграммы для высокополевых мод магнитного резонанса в  $\text{TlCuCl}_3$ , символы — экспериментальные данные, кривые — моделирование в гидродинамической модели с параметрами, описывающими расщепление подуровней триплетных возбуждений.  $T = 1.5 \dots 1.8$  К. Справа: масштабированные частотно-полевые диаграммы для антиферромагнитного резонанса в  $\text{TlCuCl}_3$  для разных ориентаций приложенного поля (открытые символы, левая ось ординат, масштабные множители указаны в легенде графика) и их сравнение с полевой зависимостью параметра порядка антиферромагнитной фазы (закрашенные символы, правая ось ординат, данные из работы [7])

так, чтобы воспроизводить расщепление триплетных подуровней в малых полях, результаты модельного расчёта для синглет-триплетного перехода и моды АФМР показаны на рис. 4. Имеется качественное согласие с экспериментом с систематической недооценкой частоты АФМР выше критического поля закрытия спиновой щели. Это расхождение возможно связано с недооценкой параметров анизотропии триплетных возбуждений вследствие усреднения наблюдаемого при конечной температуре спектра либо с необходимостью учёта дополнительных анизотропных добавок к гидродинамической модели, допускаемых низкой симметрией  $\text{TlCuCl}_3$ .

Основные результаты опубликованы [C11,C12,C13,C14,C15].

**В шестой главе** описываются результаты экспериментального исследования спинового резонанса в двумерной системе связанных димеров, реализующейся в метало-органическом соединении РНСС (химическая формула  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ ) [13].

Обнаружено связанное с присутствием эффективной анизотропии для коллективных триплетных возбуждений расщепление спектра магнитного резонанса (рис. 5). Из угловых зависимостей спектров поглощения полно-

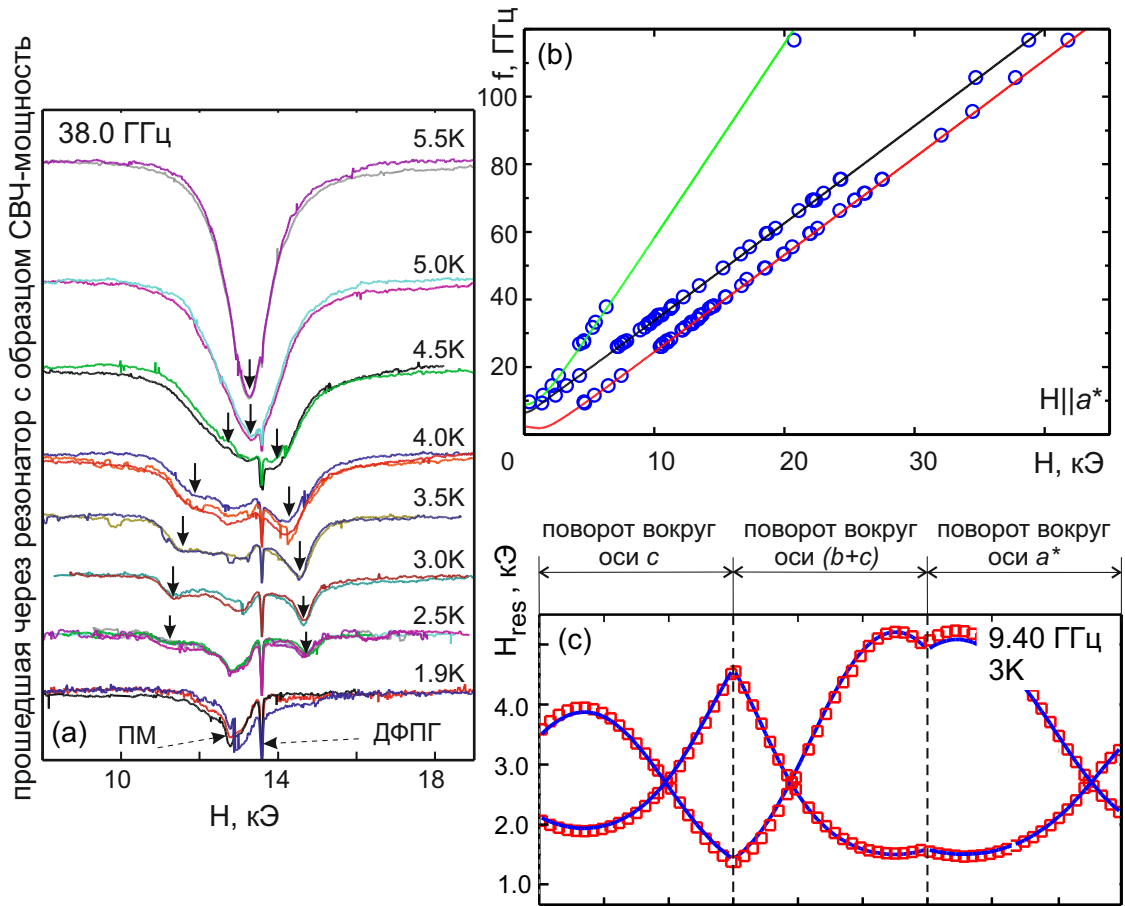


Рис. 5: (а) Спектры ЭПР в РНСС (химическая формула  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ ) при различных температурах. Стрелки показывают положение сигнала ЭПР термоактивированных возбуждений, ПМ — сигнал ЭПР дефектов, ДФПГ — метка с  $g = 2.00$ . (б) Частотно-полевая диаграмма ЭПР триплетных возбуждений. Символы — эксперимент, кривые — модель эффективной анизотропии. (в) Ориентационная зависимость резонансного поля для компонент разрешённой тонкой структуры спектра ЭПР триплетных возбуждений при  $T = 3 \text{ K}$ ,  $f = 9.40 \text{ ГГц}$ . Символы — эксперимент, кривые — модель эффективной анизотропии.

стью установлены параметры эффективной анизотропии для триплетных возбуждений (величины эффективных констант анизотропии и главные значения  $g$ -тензора, ориентации осей анизотропии и главных осей  $g$ -тензора относительно кристалла). Показано экспериментально, что направления лёгкой оси анизотропии для триплетных возбуждений при  $H < H_{c1}$  и лёгкой оси анизотропии для параметра порядка при  $H > H_{c1}$  существенно различаются.

Проведено сравнение вкладов анизотропии  $g$ -фактора и расщепления триплетных подуровней в величину анизотропии критического поля закрытия спиновой щели  $H_{c1}$ . В случае РНСС эффект анизотропии  $g$ -фактора оказывается определяющим для наблюдаемой анизотропии критического поля.

Обнаружен низкочастотный сигнал антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем антиферромагнитной фазе при  $H > H_{c1}$  (рис.6).

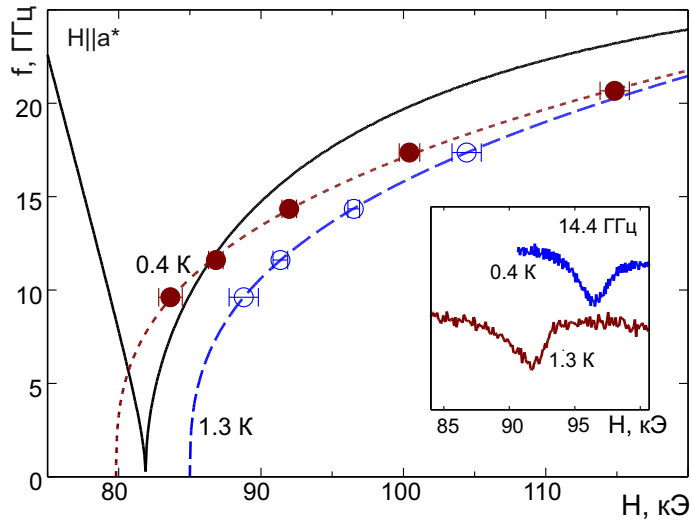


Рис. 6: Частотно-полевая зависимость для антиферромагнитного резонанса в РНС. Символы — эксперимент, пунктирные кривые —  $f \propto (H - H_0)^{0.36}$ , сплошная кривая — расчёт в рамках гидродинамической модели. На вставке — примеры записи спектра поглощения при  $H > H_{c1}$ .

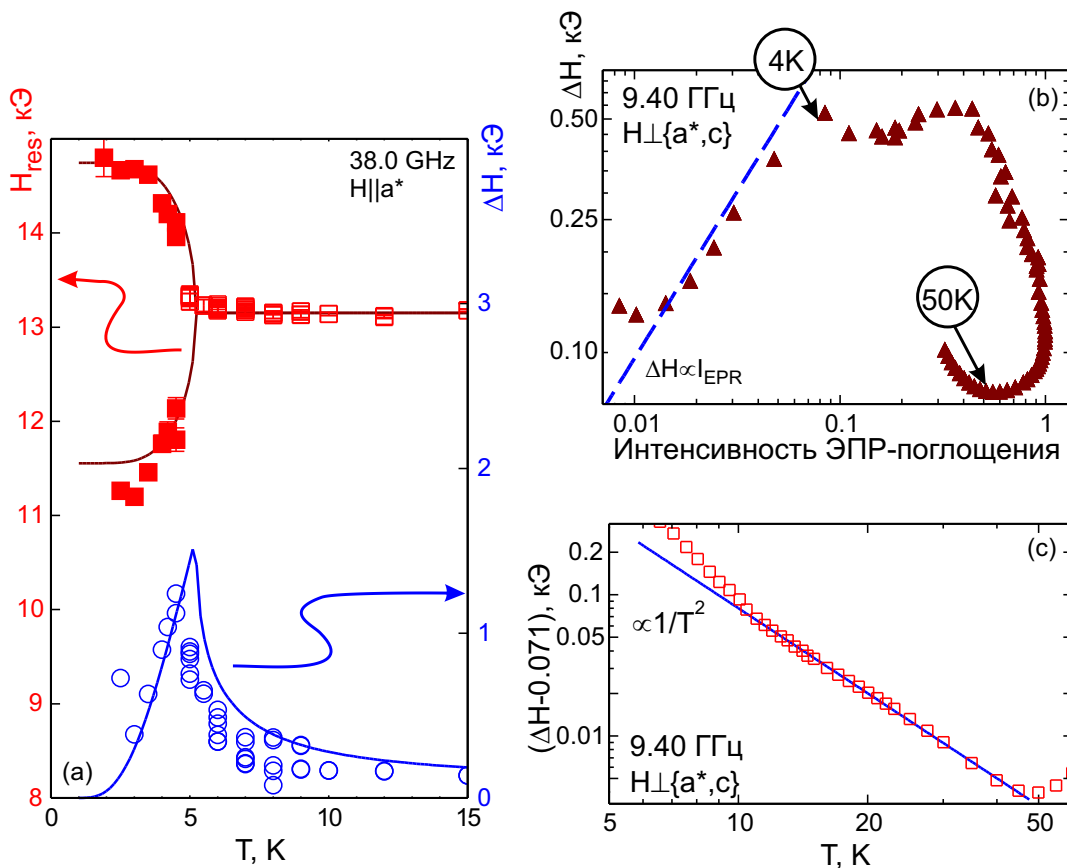


Рис. 7: (а) Изменение полей резонансного поглощения и полуширины линии ЭПР триплетных возбуждений в РНС с температурой. Символы — эксперимент, кривые — модель обменного сужения. (б) Зависимость полуширины линии ЭПР от интенсивности ЭПР-поглощения. Символы — эксперимент, прямая —  $\Delta H \propto I_{\text{EPR}}$ . (с) Температурная зависимость полуширины линии ЭПР. Символы — эксперимент, прямая —  $\Delta H(T) = a + b/T^2$ .



В рамках гидродинамической модели [8] получено описание собственных частот магнитного резонанса как выше, так и ниже критического поля закрытия спиновой щели.

Анализ высокотемпературной ширины линии магнитного резонанса показывает, что основным анизотропным спин-спиновым взаимодействием в РНСС является анизотропное симметричное спин-спиновое взаимодействие  $\sum_{ij} \left( G_{ij}^{XX} \hat{S}_i^X \hat{S}_j^X + G_{ij}^{YY} \hat{S}_i^Y \hat{S}_j^Y + G_{ij}^{ZZ} \hat{S}_i^Z \hat{S}_j^Z \right)$ , полученные оценки параметров взаимодействия находятся в согласии с наблюдаемым в низкотемпературных экспериментах расщеплением триплетных подуровней.

Изменение ширины линии ЭПР с температурой (рис. 7) позволяет выделить несколько режимов релаксации спиновой прецессии. При  $T \gtrsim 10$  К наблюдается рост ширины линии при охлаждении  $\Delta H = \Delta H_0 + C (\Theta/T)^2$ , где  $\Theta \approx 11$  К, происхождение такой зависимости в квазидвумерном РНСС не ясно. При  $T < 10$  К основным вкладом в спиновую релаксацию оказывается механизм обменного сужения тонкой структуры спектра триплетных возбуждений с зависящей от температуры обменной частотой. При  $T < 4$  К ширина линии ЭПР пропорциональна интенсивности  $\Delta H \propto I$ , что говорит о важности двухчастичных процессов обменного взаимодействия квазичастиц для спиновой релаксации в этом режиме.

Основные результаты опубликованы [C2,C7].

**В седьмой главе** описываются результаты экспериментального исследования спиновой системы типа “спиновая лестница” DIMPY (химическая формула  $(C_7H_{10}N_2)_2CuVr_4$ ), которое является примером почти идеальной гейзенберговской “спиновой лестницы” с доминирующим обменным взаимодействием вдоль направляющих лестничной структуры [14].

При помощи методики спектроскопии магнитного резонанса в этом соединении обнаружена тонкая структура спектра возбуждений (рис. 8). Возникновение расщепления триплетных подуровней и величина этого расщепления, в основном, оказываются связаны с разрешённым 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, измеренной в интервале от 0.45 К до 300 К (рис. 9), выделяются несколько режимов спиновой релаксации в DIMPY. 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 механизм релаксации спиновых колебаний, связанный с взаимодействием Дзялошинского-Мории. При  $50 \text{ К} > T \gtrsim \Delta/k_B$  при охлаждении наблюдается связанный с формированием ближних спиновых

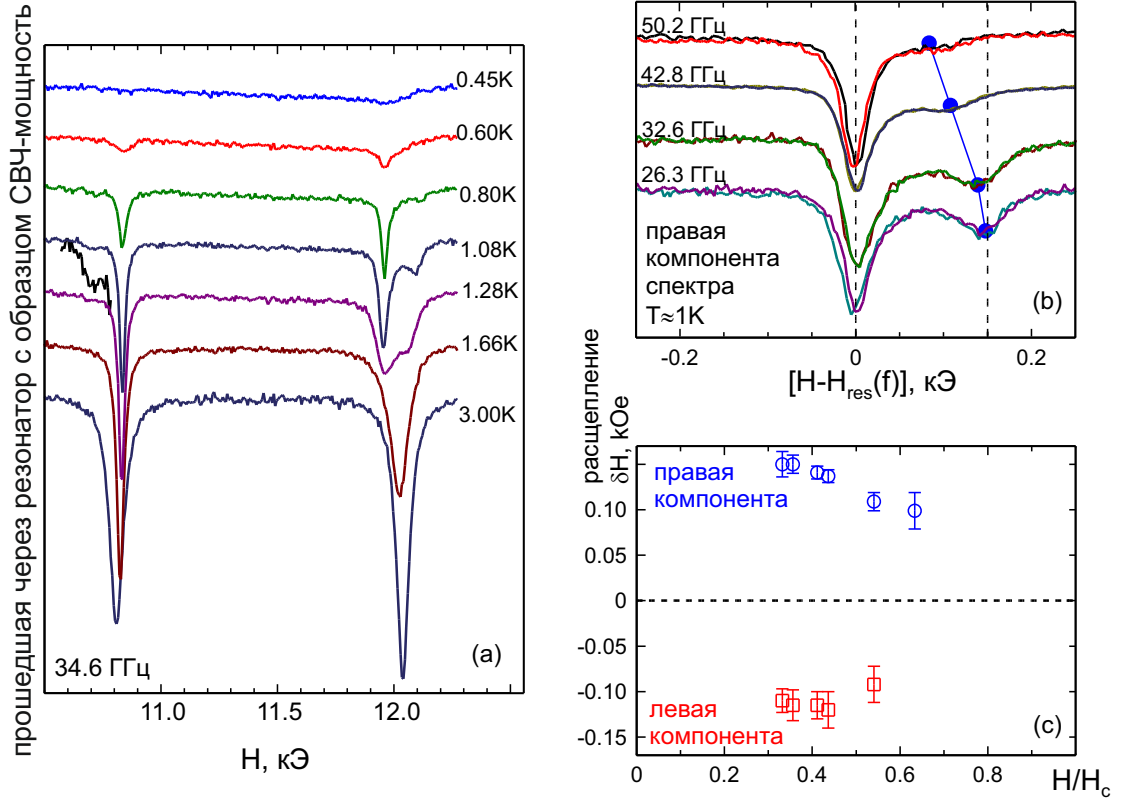


Рис. 8: (a) Спектры ЭПР в DIMPY (химическая формула  $(C_7H_{10}N_2)_2CuBr_4$ ) при различных температурах,  $H||\mathcal{N}$  (под  $45^\circ$  между осями  $a$  и  $b$ , когда максимально разрешаются сигналы ЭПР от неэквивалентных спиновых лестниц). (b) Зависимость наблюдаемой при  $T \approx 1$  К тонкой структуры спектра ЭПР от частоты. Сигнал поглощения соответствует правой компоненте спектра на панели (a), данные для разных частот смещены по оси поля так, что положения интенсивных подкомпонент совпадают. (c) Зависимость расщепления тонкой структуры спектра ЭПР в DIMPY от магнитного поля для правой (кружки) и левой (квадраты) компонент спектра.

корреляций рост ширины линии  $\Delta H = \Delta H_0 + a/T$ . При температурах  $T < \Delta/k_B$  наблюдается сужение линии магнитного резонанса при охлаждении, связанное с переходом в режим разреженного газа квазичастиц. Наблюдаемая в режиме разреженного газа квазичастиц пропорциональность ширины линии кубу интенсивности ЭПР-поглощения  $\Delta H \propto (I_{ESR})^3$  указывает на важность процессов с участием четырёх квазичастиц для релаксации спиновой прецессии. Также наблюдается слабая особенность температурной зависимости ширины линии ЭПР, связанная с разрешением тонкой структуры спектра при  $T \simeq 1$  К.

Для теоретического описания всех свойств соединения DIMPY необходимо создание модели “спиновой лестницы”, учитывающей две обменные константы  $J_{||}$  и  $J_{\perp}$  и параметр однородного вдоль направляющих лестничной структуры взаимодействия Дзялошинского-Мории  $\mathbf{D}$ . Такая модель могла бы описать спиновую релаксацию в DIMPY во всех температурных режимах от высокотемпературного парамагнитного до низкотемпературного предела разреженного газа триплетных возбуждений и, одновременно

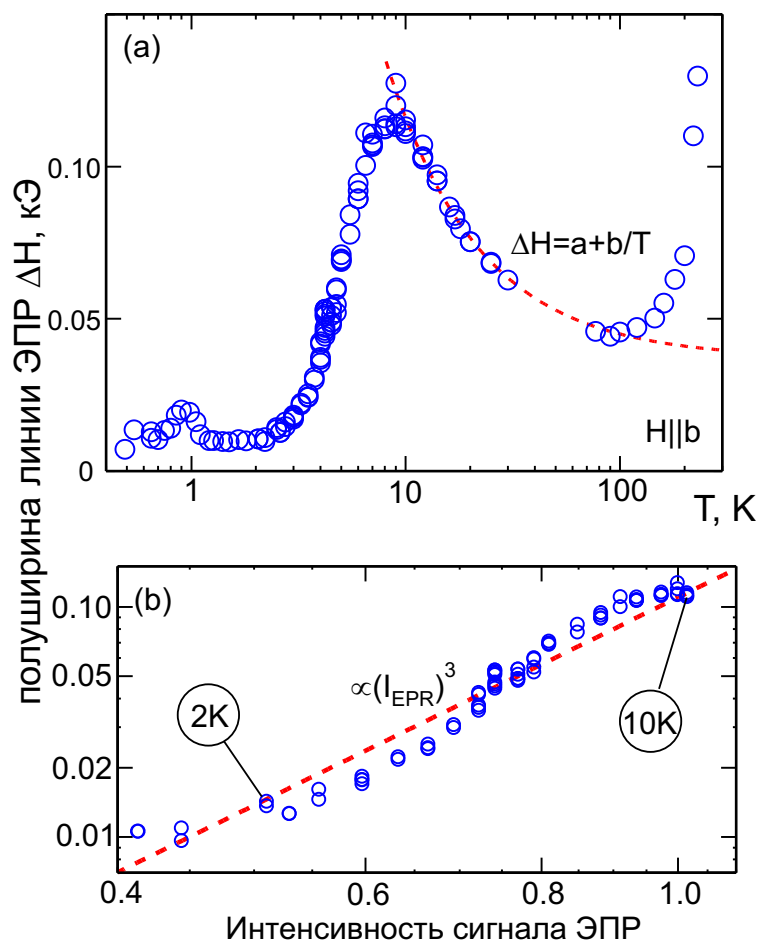


Рис. 9: (а) Зависимость ширины линии ЭПР в DIMPY от температуры. Пунктир — эмпирическая зависимость  $\Delta H = a + b/T$ . (б) зависимость ширины линии от интенсивности ЭПР-поглощения при  $T < 10$  К. Символы — эксперимент, пунктир — зависимость  $\Delta H = A(I_{\text{EPR}})^3$ .

с этим, тонкую структуру триплетного уровня. Эта теоретическая задача остаётся нерешённой. Также остаётся необъяснённой зависимость параметров расщепления тонкой структуры триплетных подуровней от магнитного поля.

Основные результаты опубликованы [C2, C5].

**В восьмой главе** описываются результаты экспериментального исследования спинового резонанса в спин-щелевом парамагнетике  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$  (химическая формула  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ ). Соединение  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$  является примером квазиодномерной спиновой системы с необычной структурой обменных связей типа “спиновая трубка” (структура внутрицепочечных и междоцепочечных обменных связей напоминает трубку). Это соединение выделяется в ряду других спин-щелевых парамагнетиков тем, что минимум энергии триплетных возбуждений при  $H < H_{c1}$  находится на несоизмеримом с периодом кристалла волновом векторе, а в поле  $H > H_{c1}$  в  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$  формируется геликоидальный магнитный порядок [15–17].

При помощи магнитно-резонансной спектроскопии обнаружен сигнал резонансного поглощения, связанный с синглет-триплетным переходом (мода (A) на рис. 10). В поле закрытия спиновой щели частота ЭПР-активного синглет-триплетного перехода остаётся ненулевой, так как переход из основного синглетного состояния в находящийся на несоизмеримом

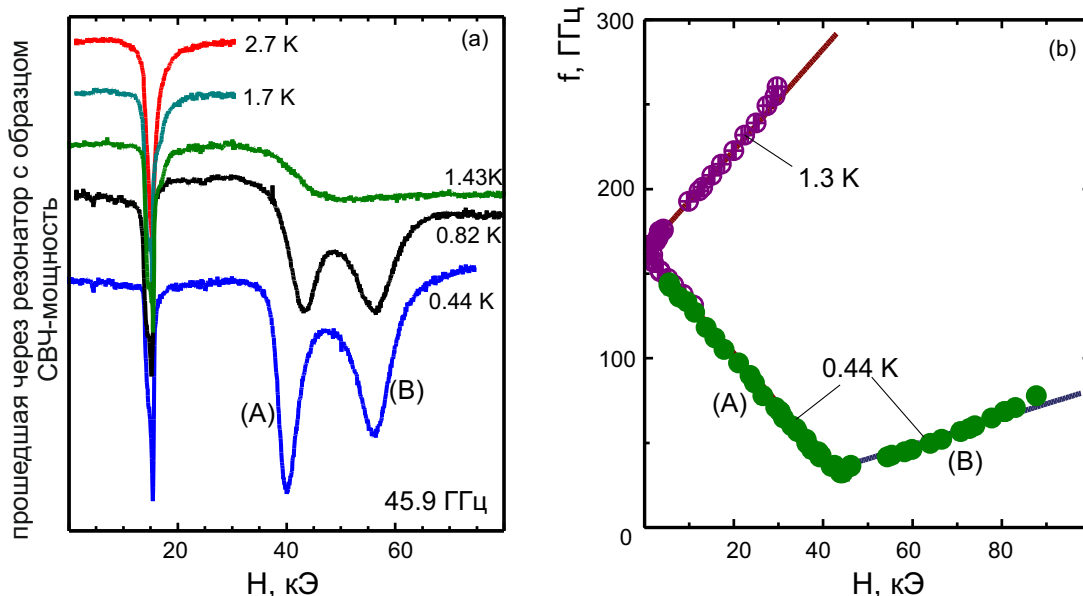


Рис. 10: (a) Примеры записи спектров ЭПР в  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$  при различных температурах. (b) Частотно-полевая диаграмма для магнитного резонанса в  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ . Буквами (A) и (B) на обеих панелях отмечены соответствующие компоненты спектра поглощения. Магнитное поле приложено перпендикулярно к направлению спиновых цепочек.

волновом векторе минимум энергии возбуждений запрещён правилами отбора.

В поле  $H > H_{c1}$  наблюдается сигнал антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем геликоидально-упорядоченной антиферромагнитной фазе (мода (B) на рис. 10). Частотно-полевая зависимость для наблюдаемого сигнала антиферромагнитного резонанса имеет наклон, заметно отличный от ларморовского закона  $f = \gamma H$ , что соответствует известному поведению одной из мод собственных колебаний для геликоидального антиферромагнетика [18].

Наблюдение резонансного поглощения, связанного с внутритриплетными переходами в  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ , осложняется образованием большого количества парамагнитных центров на поверхности образца при контакте с атмосферой. Следы тонкой структуры спектра ЭПР триплетных возбуждений наблюдаются на фоне интенсивного парамагнитного сигнала от поверхностных дефектов, что позволяет только грубо оценить величину расщепления триплетных подуровней в  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ .

Основные результаты опубликованы [C2].

## Глава IV. Низкотемпературные парамагнетики на основе цепочек ионов $S = 1$

В девятой главе обсуждается применение различных моделей для описания спектров ЭПР и анизотропии критического поля в квазиодномерной

халдейновской спиновой системе  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [19].

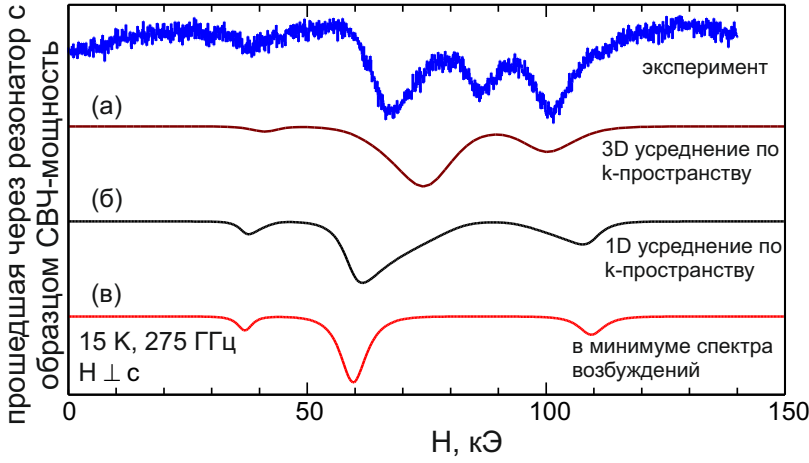


Рис. 11: Сравнение экспериментально измеренного спектра ЭПР в  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  с модельными кривыми: (а) учёт дисперсии возбуждений и вдоль цепочек, и в поперечном направлении, (б) учёт только дисперсии возбуждений вдоль цепочек, (в) без учёта дисперсии.

Проведен детальный анализ данных по магнитно-резонансной спектроскопии и низкотемпературной намагниченности квазиодномерной халдейновской спиновой системы  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  (экспериментальные данные получены А.И.Смирновым (ИФП РАН)). Показано, 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 в  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ .

Проведено численное моделирование влияния изменения заселённости триплетных состояний с температурой на форму наблюдаемого спектра ЭПР. Такая зависимость возникает в спин-щелевых парамагнетиках в результате усреднения спектра поглощения по заселённым состояниям. Зависимость энергии триплетного подуровня от волнового вектора  $\varepsilon_i = \sqrt{\Delta_i^2 + E^2(\mathbf{q})}$  (здесь  $E(\mathbf{q})$  — закон дисперсии триплетных возбуждений в обменном приближении, а  $\Delta_i$  — энергия  $i$ -го подуровня в нулевом поле с учётом тонкой структуры триплетных подуровней) приводит к тому, что расщепление триплетных подуровней ( $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ ) различно в разных точках  $k$ -пространства.

В соединении  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  тонкая структура спектра ЭПР наблюдается в достаточно широком интервале температур. Это позволяет экспериментально измерить спектры ЭПР в случае достаточно большой заселённости триплетных состояний в  $k$ -пространстве. Результаты моделирования показаны на рис. 11. Учёт усреднения по заселённым состояниям приводит к уменьшению наблюдаемого усреднённого расщепления компонент тонкой структуры спектра ЭПР. Причём, так как размах дисперсии в поперечном к спиновым цепочкам направлении оказывается сравним с температурой эксперимента (которая все ещё гораздо меньше щели в спектре и величины внутрицепочечного обменного интеграла), оказывается необходимо

учитывать трёхмерность импульсного пространства для наиболее точного соответствия с экспериментом.

Основные результаты опубликованы [C10].

**В десятой главе** обсуждаются результаты экспериментального исследования димеризованных цепочек спинов  $S = 1$  в соединении NTENP (химическая формула  $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ ). Появление щели в спектре элементарных возбуждений этого соединения связано с димеризацией цепочек, а не с присущим для однородных цепочек спинов  $S = 1$  халдейновским механизмом [20, 21].

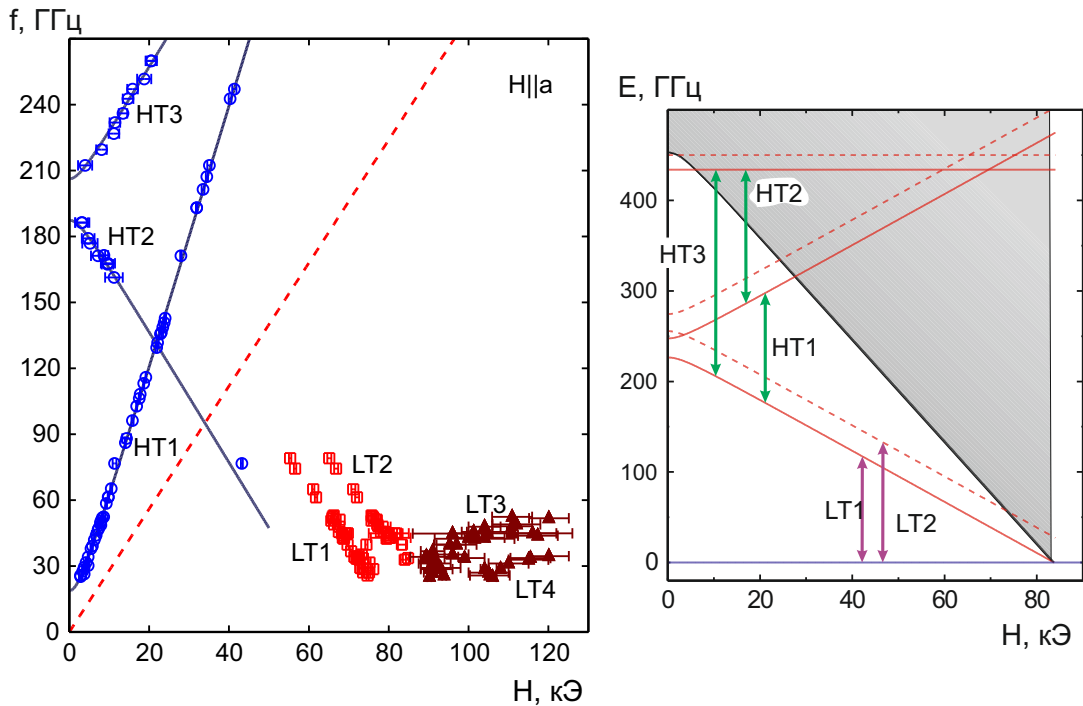


Рис. 12: Слева: частотно-полевая диаграмма для магнитного резонанса в NTENP (химическая формула  $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ ) при  $H||a$ . HT1...3 — моды ЭПР термоактивированных возбуждений ( $T = 4.2$  К), LT1...4 — синглет-триплетные переходы и сигнал антиферромагнитного резонанса ( $T = 0.45$  К). Пунктирная прямая соответствует  $g = 2.00$ , кривые — расчёт в модели эффективной анизотропии. Справа: зависимость энергии триплетных подуровней в NTENP в экстремумах спектра от магнитного поля при  $H||a$ . Сплошные и пунктирные кривые соответствуют двум экстремумам спектра возбуждений в  $k$ -пространстве, серая заливка показывает область двухчастичного континуума, связанного с нижней ветвью одночастичных возбуждений.

В результате исследования методом магнитно-резонансной спектроскопии в системе димеризованных цепочек спинов  $S = 1$  в NTENP обнаружены сигналы магнитного резонанса, соответствующие внутри-триплетным переходам (моды HT1...3 на рис. 12), синглет-триплетным переходам (LT1, 2) и антиферромагнитному резонансу в индуцированной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазе (LT3, 4).

Расщепление триплетных подуровней в нулевом поле имеет величину около 200 ГГц ( $\simeq 1.0$  мэВ) и сравнимо с величиной щели в спектре воз-

буждений. Анализ данных ЭПР позволил уточнить величины параметров эффективной анизотропии по сравнению с известными из работ по неупругому рассеянию нейтронов [21]. Изучение температурной зависимости ширины линии ЭПР позволило установить присутствие необычного низкотемпературного механизма спиновой релаксации, не зависящего от концентрации триплетных возбуждений, и предположительно связанного с присутствием 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 не согласующиеся с экспериментом предсказания для связи между расщеплением триплетных подуровней и анизотропией критического поля закрытия спиновой щели  $H_{c1}$ , что возможно связано с сильной одномерностью этого соединения или с присутствием сильных анизотропных взаимодействий, разрушающих обменное приближение гидродинамической модели.

Обнаружено дополнительное расщепление мод магнитного резонанса, связанных с синглет-триплетными переходами при  $H < H_{c1}$  и с антиферромагнитным резонансом при  $H > H_{c1}$ . Это расщепление качественно и полу-количественно объясняется учётом межцепочечных взаимодействий. При учёте дисперсии возбуждений  $\varepsilon(q_{\parallel}, q_{\perp})$  в поперечном к спиновым цепочкам направлении, в  $k$ -пространстве возникают две различные области с большой плотностью состояний: окрестность абсолютного минимума спектра  $(0, 0)$  и окрестность точки  $(0, \pi)$ , соответствующей минимуму энергии по  $q_{\parallel}$  и максимуму по  $q_{\perp}$ . Различие энергий возбуждений в этих точках приводит к расщеплению мод синглет-триплетных переходов и появлению дополнительной частоты антиферромагнитного резонанса, но накладывает требования на необходимую пространственную модуляцию спин-спиновых взаимодействий, разрешающих такие резонансные переходы. По результатам этого анализа уточнены параметры межцепочечных взаимодействий в NTENP.

Большая величина расщепления триплетных подуровней в NTENP приводит к необычному эффекту: возможности распада возбуждений верхней триплетной ветви в порождённый нижней ветвью двухчастичный континуум (рис. 12) [21]. Данные магнитно-резонансной спектроскопии поддерживают существование такого эффекта.

Основные результаты опубликованы [С8].

**В одиннадцатой главе** обсуждаются результаты измерения спектров антиферромагнитного резонанса в системе спиновых цепочек с сильной одноионной анизотропией в соединении DTN (химическая формула  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) и предлагается теоретическая модель для описания этих спектров. В DTN одноионная анизотропия типа “лёгкая плоскость”  $DS_z^2$

( $D > 0$ ) оказывается доминирующим взаимодействием, разделяя основное состояние с  $S_z = 0$  от дублета возбуждённых состояний  $S_z = \pm 1$ , которые становятся делокализованными в результате действия слабого обменного взаимодействия [22].

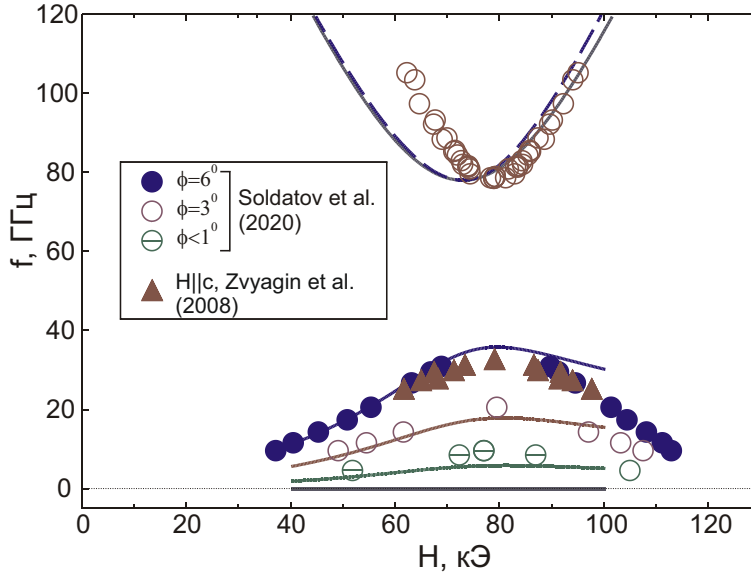


Рис. 13: Частотно-полевая диаграмма для антиферромагнитного резонанса в DTN (химическая формула  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ). Символы: эксперимент (из работ [23, 24]), кривые для нижней ветви — расчёт для углов отклонения поля от оси Z (снизу вверх)  $0^\circ$ ,  $1^\circ$ ,  $3^\circ$ ,  $6^\circ$ , для верхней ветви показан только расчёт для точной ориентации (сплошная кривая) и максимального отклонения на  $6^\circ$  (пунктир).

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 антиферромагнитного резонанса: высокочастотной (выше 78 ГГц) и низкочастотной (ниже 30 ГГц). В дальнейшем исследования Т.Солдатова и др. [23] показали, что ненулевая частота низкочастотной моды антиферромагнитного резонанса связана с небольшим (несколько градусов) отклонением направления магнитного поля от тетрагональной оси симметрии.

Предложен новый теоретический подход к описанию частот антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе системы связанных цепочек спинов  $S = 1$  с доминирующей одноионной анизотропией, основанный 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.



Основные результаты опубликованы [C1,C9,CK3].

## Глава V. Низкотемпературные парамагнетики с дефектами.

В двенадцатой главе обсуждаются эффекты, наблюдаемые при немагнитном разбавлении двумерной системы связанных димеров РНСС. Такое разбавление приводит к возникновению в  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Br}_y\text{Cl}_{6(1-y)}$  случайно распределённых изменённых обменных связей, что может приводить к появлению новых примесных парамагнитных центров, изменению спектров возбуждений и влиять на релаксационные процессы.

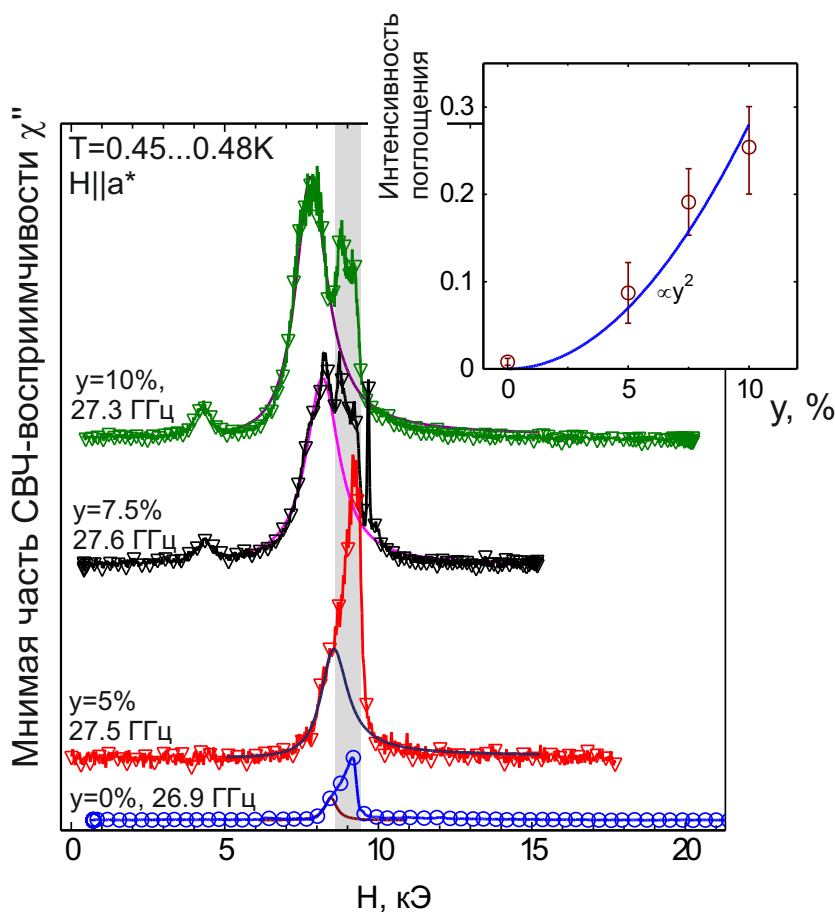


Рис. 14: Основная панель: сравнение мнимой части высокочастотной восприимчивости  $\chi''$  в образцах РНСС:Br с различной номинальной концентрацией Br. Серая заливка — область паразитного сигнала поглощения от неконтролируемых дефектов. На вставке: зависимость интенсивности сигнала ЭПР, связанного с образованием магнитных центров с  $S = 1$  при введении примеси брома от концентрации примеси.

В немагнитно разбавленной двумерной системе связанных димеров РНСС:Br в низкотемпературных спектрах ЭПР наблюдается появление невымерзающего до самых низких температур сигнала поглощения (рис. 14). Этот сигнал поглощения демонстрирует тонкую структуру и наличие характерного для спина  $S = 1$  “двухквантового” сигнала поглощения. Это позволяет сделать вывод о формировании в РНСС:Br, в котором магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  имеют спин  $S = 1/2$ , необычных парамагнитных центров со

спином  $S = 1$ , формирующимися при замещении ионов хлора ионами брома. Квадратичная зависимость количества таких центров от концентрации брома позволяет предположить, что такие центры возникают в результате двойной замены ионов хлора на ионы брома в димере  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ , являющимся структурным блоком магнитной подсистемы родительского соединения  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ .

При высоких температурах наблюдается линейное по концентрации примеси уширение линии ЭПР в сравнении с чистым РНСС. Это показывает при высоких температурах рассеяние триплетных возбуждений на изменённых обменных связях определяет ширину линии ЭПР в разбавленных бромом образцах.

Основные результаты опубликованы [С2,С4,С6,СК1]

**В тринадцатой главе** обсуждаются эффекты, наблюдаемые при диамагнитном разбавлении спиновой системы типа “спиновая лестница” DIMPY.

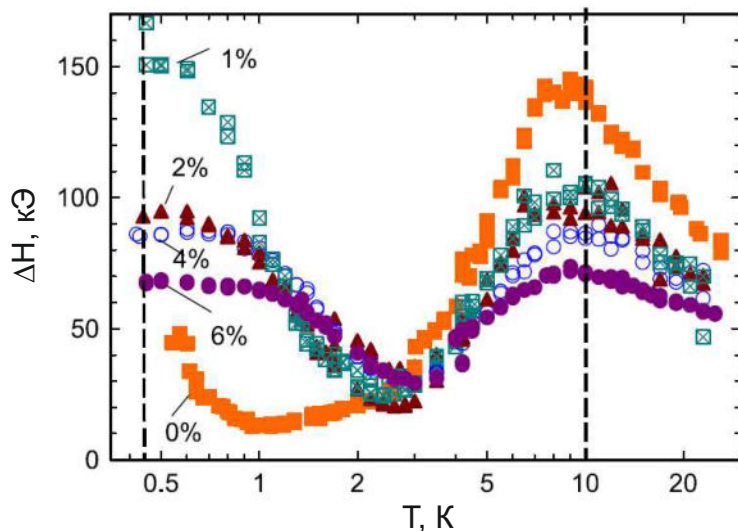


Рис. 15: Зависимость полуширины линии ЭПР от температуры для серии образцов DIMPY:Zn.  $H \parallel \mathcal{N}$  (под  $45^\circ$  между осями  $a$  и  $b$ , см. рис. 8), представлены данные для левой компоненты спектра поглощения.

Частичное замещение магнитных ионов меди диамагнитными ионами цинка в спин-щелевом парамагнетике DIMPY приводит к “прореживанию” магнитной подсистемы и формированию многоспиновых парамагнитных центров. Эти парамагнитные центры проявляются в низкотемпературных спектрах ЭПР в  $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_4$ , приводя к появлению невымерзающего при охлаждении сигнала поглощения.

Сигнал ЭПР образовавшихся при введении примеси парамагнитных центров в DIMPY:Zn не демонстрирует тонкой структуры, доказывая, что формирующиеся парамагнитные центры обладают спином  $S = 1/2$ . Интенсивность сигнала ЭПР парамагнитных центров при низких температурах оказывается меньше, чем ожидается для соответствующей концентрации примеси количества свободных спинов, что доказывает наличие эффективного взаимодействия между образующимися вокруг примесного иона парамагнитными центрами. Предложена простая модель описания взаи-

модействия парамагнитных центров за счёт поляризации разделяющей их спин-щелевой матрицы с конечной магнитной корреляционной длиной. В рамках этой модели получено описание характеристик низкотемпературного сигнала магнитного резонанса (его интенсивности и ширины) в зависимости от концентрации диамагнитной примеси замещения.

В высокотемпературном режиме обнаружен необычный эффект подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации при диамагнитном разбавлении. Этот эффект объясняется уменьшением среднего числа связей с взаимодействием Дзялошинского-Мории в расчёте на магнитный ион при диамагнитном разбавлении лестничной структуры.

Основные результаты опубликованы [С2, С3 ,СК2].

## **Часть VI. Заключение**

В заключительной главе суммируются основные полученные результаты.

## Список литературы:

- [1] F.Mila, Eur.J.Phys. **21** (2000), 499
- [2] Jacques Villain, Z.Phys.B: Cond.Matt. **33** (1979), 31
- [3] V.Zapf, M.Jaime, C.D.Batista, Rev.Mod.Phys. **86** (2014), 563
- [4] T.Giamarchi, Quantum physics in one dimension, Clarendon Press, Oxford (2003)
- [5] T.Nikuni, M.Oshikawa, A.Oosawa, H.Tanaka, Phys.Rev.Lett. **84** (2000), 5868
- [6] T.Giamarchi, Ch.Ruegg, O.Tchernyshyov, Nature Phys. **4** (2008), 198
- [7] H.Tanaka, A.Oosawa, T.Kato *et al.*, J.Phys.Soc.Jpn. **70** (2001), 939
- [8] А.М.Фарутин, В.И.Марченко, ЖЭТФ **131** (2007), 860
- [9] С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972)
- [10] M.Oshikawa, I.Affleck, Phys.Rev. B **65** (2002), 134410
- [11] S.C.Furuya, M.Sato, J.Phys.Soc.Jpn. **84** (2015), 033704
- [12] A.Oosawa, M.Ishii, H.Tanaka, J.Phys.: Condens.Matter **11** (1999), 265
- [13] M.B.Stone, C.Broholm, D.H.Reich, *et al.*, New J.Phys. **9** (2007), 31
- [14] D.Schmidiger, P.Bouillot, T.Guidi *et al.*, Phys.Rev.Lett. **111** (2013), 107202
- [15] V.O.Garlea, A.Zheludev, K.Habicht *et al.*, Phys.Rev. B **79** (2009), 060404
- [16] A.Zheludev, V.O.Garlea, A.Tselik *et al.*, Phys.Rev. B **80** (2009), 214413
- [17] V.O.Garlea, A.Zheludev, L.-P.Regnault *et al.*, Phys.Rev.Lett. **100** (2008), 037206
- [18] L.E.Svistov, L.A.Prozorova, A.M.Farutin *et al.*, J.Exp.Theor.Phys. **108** (2009), 1000
- [19] Y.Uchiyama, Y.Sasago, I.Tsukada *et al.*, Phys.Rev.Lett. **83** (1999), 632
- [20] M.Hagiwara, L.P.Regnault, A.Zheludev *et al.*, Phys.Rev.Lett. **94** (2005), 177202
- [21] L.P.Regnault, A.Zheludev, M.Hagiwara, A.Stunault, Phys.Rev. B **73** (2006), 174431
- [22] V.S.Zapf, D.Zocco, D.R.Hansen *et al.*, Phys.Rev.Lett. **96** (2006), 077204
- [23] T.A.Soldatov, A.I.Smirnov, K.Yu.Povarov *et al.*, Phys.Rev. B **101** (2020), 104410
- [24] S.A.Zvyagin, J.Wosnitza, A.K.Kolezhuk *et al.*, Phys.Rev. B **77** (2008), 092413