

УДК 539.184.2 : 548.0.001.1

ФИЗИКА

Ю. Н. МАКУРИН

**О СРАВНЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ОПТИЧЕСКИХ
И РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

(Представлено академиком С. В. Вонсовским 7 IV 1972)

В работе (³) из сравнения расчетных и экспериментальных данных для статической магнитной восприимчивости Eu^{3+} и Sm^{3+} определены разности энергии первого возбужденного и основного J -уровней ($\Delta E_{\text{магн}}$) и обнаружено значительное расхождение этих величин со спектральными данными ($\Delta E_{\text{опт}}$), приведенными в (⁴). Так, для Eu^{3+} $\Delta E_{\text{опт}} = 400 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta E_{\text{магн}} = 250 \text{ см}^{-1}$. Столь значительное расхождение вряд ли может быть случайным или вытекающим из экспериментальных ошибок. В литературе, насколько нам известно, удовлетворительного объяснения этого расхождения не существует. Настоящая работа представляет собой попытку разрешения этого вопроса.

На наш взгляд, отмеченный выше эффект невозможно объяснить ошибками в расчете либо магнитных, либо оптических свойств исследуемого объекта. Указанное расхождение является следствием общего для всех микрообъектов свойства, так называемого «плюрализма», формулируемого часто так же, как принцип относительности к средствам наблюдения (⁶⁻⁸), а поскольку последний носит характер закона природы, то отмеченное выше расхождение носит обязательный характер. Иными словами, требование $\Delta E_{\text{опт}} = \Delta E_{\text{магн}}$ является неправомерным, ибо эти величины получены с помощью различных экспериментальных установок, приспособленных для измерения различных физических величин. По отношению друг к другу результаты этих экспериментов носят дополнительный и в какой-то мере взаимно исключающий характер.

В первом случае (в случае оптического эксперимента) поверочный опыт заключается в фиксировании акта поглощения соответствующим образом приготовленным микрообъектом кванта излучения определенной частоты, т. е. в этом случае измеряется энергия (точнее, разность энергий состояний микрообъекта). Как известно (⁹), в этом случае собственные функции оператора измеренной величины не претерпевают существенных изменений за время измерения и это позволяет при теоретическом объяснении оптических экспериментов использовать стандартную квантовомеханическую расчетную процедуру:

$$\Delta E_{\text{опт}} = \langle \psi_{J_1} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{опт}} | \psi_{J_1} \rangle - \langle \psi_{J_0} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{опт}} | \psi_{J_0} \rangle,$$

ψ_{J_0} , ψ_{J_1} — собственные функции основного и первого возбужденного J -уровней соответственно; $\hat{\mathcal{H}}_{\text{опт}}$ — гамильтониан, описывающий условия, в которых находится приготовленный для измерения микрообъект, в данном случае — система f -электронов: $\hat{\mathcal{H}}_{\text{опт}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{SL}}$ ($\hat{\mathcal{H}}_0$ включает в себя электростатическое взаимодействие f -электронов с ядром и между собой; $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SL}}$ — оператор спин-орбитального взаимодействия).

В случае измерения статической магнитной восприимчивости поверочный опыт заключается в измерении ускорения, приобретаемого образцом в неоднородном магнитном поле H . При известной величине неоднород-

ности поля H каждому значению величины ускорения a сопоставляется определенное значение величины магнитного момента. В данном случае решетка образца играет роль детектора, по ее состоянию судят о свойствах изучаемого микрообъекта. Однако информация о магнитных свойствах f -электронов не может быть передана решетке без участия спин-орбитального взаимодействия, т. е. именно спин-орбитальное взаимодействие формирует смесь ансамблей, образующуюся после измерения и по усреднению по которой определяется результат измерения. Отсюда возникает проблема одновременной диагонализации матриц операторов $\hat{\mu}_r$ и $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$, или проблема одновременной измеримости μ_r и $\mathcal{H}_{LS}$, что вследствие $[\hat{\mu}_r, \hat{\mathcal{H}}_{LS}] \neq 0$ и в соответствии с принципом неопределенностей Гейзенберга накладывает дополнительные ограничения на величину магнитного момента, получаемую при магнитостатических измерениях.

Кроме того, как $\hat{\mu}_r$, так и $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ не коммутируют с гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_{\text{магн}}$ ($\hat{\mathcal{H}}_{\text{магн}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mu}_r H$) (предполагается, что поле H направлено по оси z). Это привносит дополнительные трудности в интерпретацию процесса магнитостатического измерения: в течение времени измерения собственные функции операторов измеряемых величин будут изменяться. Все это усложняет правила сопоставления экспериментально полученных величин ускорения a исследуемого образца предполагаемым значениям намагниченности. Ниже для конкретности этот вопрос рассмотрен для Eu^{3+} .

Первый возбужденный J -уровень (7F_1) основного термина Eu^{3+} (7F) отстоит от основного J -уровня (7F_0) на 400 см^{-1} (⁴). В качестве исходного базиса возьмем ($\psi_0^0 \psi_7^0 \psi_7^{-1} \psi_7^{-1}$) — волновые функции двух нижних J -уровней (нижний индекс указывает значение J , а верхний — m_J).

В этом базисе матрицы $\hat{\mu}_r$ и $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ запишутся так (¹⁰):

$$\hat{\mu}_r = \mu_B \begin{pmatrix} 0 & -2 & 1 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{LS} = -A \begin{pmatrix} 12 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 11 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

A — константа спин-орбитального взаимодействия.

Из вида матриц очевидна невозможность одновременного точного измерения μ_r и $\mathcal{H}_{LS}$ (их матрицы невозможно одновременно привести к диагональному виду). Поскольку все-таки измерение происходит, то остается сделать вывод (⁹), что измеренным величинам соответствуют не операторы, матрицы которых приведены в (1), а какие-то новые операторы $\hat{\mu}_r'$ и $\hat{\mathcal{H}}_{LS}'$, обладающие общим собственным базисом, и потому физические величины, им соответствующие, являются одновременно измеримыми.

Будем искать собственные функции $\hat{\mu}_r'$ и $\hat{\mathcal{H}}_{LS}'$ в виде линейных комбинаций ψ_i^k . Естественно предположить, что процесс измерения будет протекать таким образом, что в результате этого процесса наблюдатель получит минимальную информацию; другими словами, процесс измерения идет по пути максимальной неопределенности в измеряемых величинах, т. е. нужно требовать максимума от функции (¹¹)

$$y = k \ln V(\delta\mu_r)^2 V(\delta\mathcal{H}_{LS})^2; \\ (V(\delta\mu_r)^2 = V\overline{\mu_r^2 - \bar{\mu}_r^2}; \quad V(\delta\mathcal{H}_{LS})^2 = V\overline{\mathcal{H}_{LS}^2 - \bar{\mathcal{H}}_{LS}^2}).$$

Это условие выполняется в базисе

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,92\psi_0^0 + 0,38\psi_1^0, \\ \varphi_2 &= -0,38\psi_0^0 + 0,92\psi_1^0, \\ \varphi_3 &= \psi_1^1, \\ \varphi_4 &= \psi_1^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Далее следует учесть протяженность процесса измерения во времени. Дело в том, что μ_r' частично обусловлен интерференцией ψ_0^0 и ψ_1^0 , но часть $\mathcal{H}_{LS}$, не учтенная в $\mathcal{H}_{LS}'$, по-видимому, будет разрушать эту интерференцию и тем самым уменьшать наблюдаемое значение магнитного момента. Если оценить степень разрушения интерференции параметром $e^{-\varepsilon}$, то для величины магнитного момента, обусловленного интерференцией состояний, необходимо ввести множитель $(1 - e^{-\varepsilon})$, что при малом ε с точностью до первого порядка ε дает $1 - e^{-\varepsilon} \approx \varepsilon$. Примем для ε справедливое выражение

$$\varepsilon = \mu_r^H / \Delta \mathcal{H}_{LS}, \quad (3)$$

μ_r^H — магнитный момент, обусловленный интерференцией, $\Delta \mathcal{H}_{LS}$ — часть спин-орбитального взаимодействия, не учтенная в $\mathcal{H}$, $\Delta \mathcal{H}_{LS} = \mathcal{H}_{LS} - \mathcal{H}_{LS}'$; в нашем случае $\Delta \mathcal{H}_{LS} = 0,15$ А. Учитывая (3), $\hat{\mu}_r'$ и $\mathcal{H}_{LS}$ в базисе (2) можно записать как

$$\hat{\mu}_r' = \mu_B \begin{pmatrix} \frac{2\mu_B H}{0,15A} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2\mu_B H}{0,15A} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1,5 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{LS} = -A \begin{pmatrix} 11,85 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 11,15 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 11 \end{pmatrix}.$$

Тогда для магнитной восприимчивости χ можно записать

$$\chi = \left[\frac{13N\mu_B^2}{\Delta E_{\text{опт}}} (1 - B) + \frac{9N\mu_B^2}{2kT} C \right], \quad (4)$$

$$B = \exp \left(-\frac{0,7\Delta E_{\text{опт}}}{kT} \right), \quad C = \exp \left(-\frac{0,85\Delta E_{\text{опт}}}{kT} \right).$$

Графически это уравнение изображено на рис. 1, 2 при $\Delta E_{\text{опт}} = 400 \text{ см}^{-1}$.

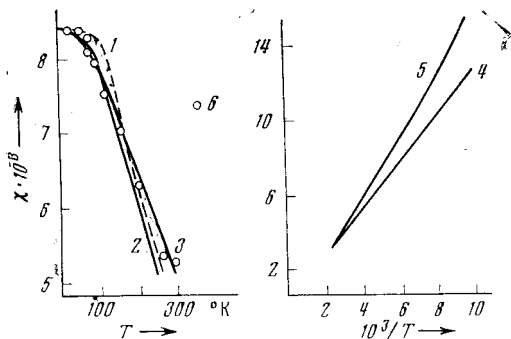


Рис. 1. Температурная зависимость атомной магнитной восприимчивости: 1—3, 6 для Eu^{3+} , 4, 5 — для Ni^{2+} . 1, 6 — данные (3); кривая 2 построена с учетом только 7F_0 и 7F_1 , кривая 3 — с учетом 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 ; кривая 4 соответствует закону Кюри, кривая 2 описывается уравнением (5)

Отклонение от экспериментальных данных при высоких температурах объясняется достаточно сильным влиянием 7F_2 -уровня на 7F_1 -уровень. На рис. 1, 3 приведена кривая, полученная при учете 7F_2 . Как видно, согласие с опытом удовлетворительное. Кроме того, эти данные находятся в согласии с оптическими экспериментами. Интересно отметить также, что отклонение экспериментальных данных от теоретической кривой (3) (рис. 1, 1) в области 60—100° К хорошо объясняется кривой 3. Это должно свидетельствовать в пользу справедливости сделанных предположений.

Из изложенного выше следует необходимость более осторожной интерпретации результатов измерения статической магнитной восприимчивости вообще, и в частности для d -элементов. Например, для Ni^{2+} (d^8), помещенного в диамагнитную матрицу (считаем, что кристаллическое поле обла-

дает симметрией O_h , $D \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ (¹⁴); спин-орбитальное взаимодействие характеризуется $\lambda \approx -300 \text{ см}^{-1}$ (¹², ¹³), аналогичное Eu^{3+} рассмотрение дает

$$\chi = \frac{3,76}{T} \left(2 + \exp \frac{-87}{T} \right)^{-1}, \quad (5)$$

в то время как согласно закону Кюри $\chi = 1,26/T$.

Графики обоих уравнений приведены на рис. 1, 4, 5. Из них следует, что $g_{\text{стат}}$ (хотя здесь речь может идти только об эффективном g -факторе) зависит от температуры, всегда выше $g_{\text{э.п.р.}}$ ($g_{\text{э.п.р.}} = 2,24$) и приближается к $g_{\text{э.п.р.}}$ при высоких температурах. Имеющиеся у нас экспериментальные данные в какой-то степени подтверждают эти выводы. Так, для оксалата Ni (¹⁴) $g_{\text{рез}} = 2,16$, $g_{\text{стат}} = 2,3-2,4$.

В заключение следует заметить, что отклонение от теоретического соотношения (¹) $g_{\text{рез}} - 2 = 2 - g_{\text{стат}}$ для ферромагнетиков может быть объяснено на основе приведенных соображений. В этом случае из-за сильного спин-спинового взаимодействия, обуславливающего ферромагнетизм, грубо можно считать спин S -числом, имеющим вполне определенное значение в основном состоянии (по аналогии с методом спин-гамильтониана, где подобное предположение делается относительно орбитального момента), тогда для рассмотренного выше случая Ni^{2+} получается $\Delta L_z^{\text{рез}} = 0,24 \mu_B$, $\Delta L_z^{\text{стат}} = 0,19 \mu_B$ и соответственно $g_{\text{рез}} = 2,24$, $g_{\text{стат}} = 1,84$. Для сравнения приводим экспериментальные данные для Ni (²): $g_{\text{рез}} = 2,21$, $g_{\text{стат}} = 1,84$.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
28 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1963. ² С. В. Вонсовский, Магнетизм, «Наука», 1971. ³ А. С. Боровик-Романов, Н. Н. Крейнс, ЖЭТФ, 29, в. 6 (12), 790 (1955). М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., 1953. ⁵ В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, М., 1962. ⁶ Н. Бор, Избранные научные тр., 2, «Наука», 1971. ⁷ В. А. Фок, Вопр. философии, № 3, 46 (1970). ⁸ В. А. Фок, Квантовая физика и строение материи, Л., 1965. ⁹ И. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, «Наука», 1964. ¹⁰ И. И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, М., 1963. ¹¹ Л. Бриллюэн, Научная неопределенность и информация, М., 1966. ¹² Квантовые парамагнитные усилители, М., 1961. ¹³ К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., 1964. ¹⁴ Е. А. Никоненко, Кандидатская диссертация, Свердловск, 1960.