

УДК 548.535

**СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ  
ПАРАМАГНИТНОГО ДИЭЛЕКТРИКА  
ПРИ ОДНОИОННОМ ХАРАКТЕРЕ  
СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ СВЯЗИ.  
СЛУЧАЙ ЦЕЛОГО СПИНА  $S=1$**

В. Н. Кутаев

Сформулирована и исследована модель, описывающая структурный переход в парамагнитном диэлектрике при октаэдрическом окружении (кубическая симметрия) парамагнитного иона с целым спином  $S=1$ . Для решеточных переменных принято гармоническое приближение. Связь спиновой подсистемы с решеткой осуществляется спин-решеточным взаимодействием одноионной природы, которое учитывается точно. Показано, что модель описывает фазовый переход первого рода относительно либо тетрагональных, либо тригональных искажений решетки. Точно найдены температура такого перехода и соответствующий деформационный параметр. В рамках указанной модели дано объяснение механизма возникновения одноионной анизотропии в спиновой подсистеме.

Хорошо известна теорема Яна—Теллера [1], утверждающая, что при наличии орбитального вырождения основного состояния парамагнитного иона, вставленного в виде парамагнитного комплекса в кристалл, всегда имеется возможность, сместив некоторые ядра комплекса, понизить энергию по крайней мере одного из состояний, отвечающих основному уровню. По этой причине происходит деформация парамагнитного комплекса и, как следствие, понижение его симметрии. Для кристалла, состоящего из парамагнитных комплексов, указанное обстоятельство наводит на мысль о возможности структурной неустойчивости парамагнитного диэлектрика в высокосимметричной фазе, носящей характер кооперативного эффекта, при наличии спинового вырождения парамагнитного иона, исключая случай вырождения Крамерса. В качестве конкретной причины такой неустойчивости в этом случае должно выступить спин-решеточное взаимодействие одноионной природы.

В предлагаемой работе описана модель кооперативного эффекта в парамагнитном диэлектрике в случае октаэдрического окружения (кубическая симметрия) магнитоактивного иона с целым спином  $S=1$ .

1. Ф о р м у л и р о в к а м о д е л и

Воспользуемся тем фактом, что гармоническое приближение для описания решеточной подсистемы кристалла при обычных условиях (не очень большие температуры и напряжения) оказывается очень хорошим [2]. Кроме того, будем считать возможные статические деформации однородными. В этом случае разложение потенциальной энергии по смещениям вокруг деформированного состояния не содержит линейных членов, так как они должны обращаться в нуль по условию трансляционной инвариантности (в однородно-деформированной решетке на атом не действуют никакие силы). Квадратичные члены разложения остаются теми же, что и в разложении вокруг недеформированного состояния.

Следовательно, собственные частоты и их распределение не зависят от однородной деформации (силовые константы не изменяются). Таким образом, решеточный гамильтониан представляется в виде суммы упругой энергии и фононного гамильтониана.

$$H_p = U_{\text{уп}} + H_{\text{ф}}. \quad (1)$$

Из общих соображений ясно, что в первом приближении гамильтониан спин-решеточного взаимодействия одноионной природы для отдельного парамагнитного комплекса должен представлять собой квадратичную форму по спиновым операторам данного парамагнитного иона и линейную форму по смещениям лигандов этого иона от положения равновесия, а именно по нормальным координатам или симметрично адаптированным модам [3].

Учтем также, что симметрично адаптированные моды непосредственно связаны с обычными деформациями при условии, что деформации можно приравнять относительным смещениям для диагональных компонент тензора деформации и косинусам соответствующих углов для недиагональных (несмотря на то что континуальная модель, строго говоря, неприменима). Действительно, на примере конкретного окружения парамагнитного иона лигандами легко убедиться в полном соответствии нормальных координат линейным комбинациям компонент тензора деформации, реализующим то же неприводимое представление группы симметрии, что и взятые нормальные координаты. Это обстоятельство позволяет, с одной стороны, просто перейти от компонент тензора деформации к реальным смещениям лигандов, а с другой — выразить часть спин-решеточного гамильтониана, соответствующую однородной статической деформации, в терминах компонент тензора деформации. В случае октаэдрической симметрии парамагнитного иона эта часть гамильтониана примет вид [3]

$$H_{c-y} = \sum_{\Gamma} \{ G_{11\epsilon_0} (2S_{\Gamma z}^2 - S_{\Gamma x}^2 - S_{\Gamma y}^2) + G_{11\epsilon_1} (S_{\Gamma x}^2 - S_{\Gamma y}^2) + \\ + G_{44} [\epsilon_{xy} (S_{\Gamma z} S_{\Gamma y} + S_{\Gamma y} S_{\Gamma z}) + \epsilon_{xx} (S_{\Gamma x} S_{\Gamma z} + S_{\Gamma z} S_{\Gamma x}) + \epsilon_{yy} (S_{\Gamma y} S_{\Gamma z} + S_{\Gamma z} S_{\Gamma y})] \}, \quad (2)$$

где  $G_{11}$ ,  $G_{44}$  — компоненты тензора коэффициентов спин-решеточной связи,  $\epsilon_{\alpha\beta}$  — компоненты тензора деформации,  $S_{\Gamma\alpha}$  — компоненты спинового оператора в узле  $\Gamma$ . В (2) введены следующие обозначения для линейных комбинаций компонент тензора деформации:

$$\epsilon_0 = 1/4 (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}), \quad \epsilon_1 = 3/4 (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}), \quad \epsilon_2 = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}, \quad (3)$$

которые реализуют двумерное и одномерное неприводимые представления группы симметрии соответственно (недиагональные компоненты  $\epsilon_{\alpha\beta}$  реализуют трехмерное неприводимое представление).

Отметим, что оставшаяся часть спин-решеточного гамильтониана описывает спин-фононное взаимодействие, не зависит от однородной деформации, и мы здесь ее учитывать не будем. Для простоты будем пренебрегать также обменным взаимодействием и взаимодействием спинов с магнитным полем, влияние которых будет рассмотрено отдельно.

С учетом вышеизложенного полный гамильтониан сформулированной модели гармонического приближения со статическими однородными деформациями (ГПСОД) примет вид

$$H = U_{\text{уп}} + H_{c-x} + H_{\text{ф}}. \quad (4)$$

Упругую энергию далее также удобно выразить в терминах компонент тензора деформации [3, 4]

$$U_{\text{уп}} = 2V/9 \cdot (2C_{11} - C_{12}) (3\epsilon_0^2 + \epsilon_1^2) + V/6 \cdot (C_{11} + C_{12}) \epsilon_2^2 + VC_{44} (\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{yz}^2), \quad (5)$$

где  $V$  — полный объем кристалла,  $C_{\alpha\beta}$  — компоненты тензора модулей упругости в обозначениях технических индексов. Отметим, что член в (5),

содержащей комбинацию  $\varepsilon_2$ , связан с изменением объема кристалла и не входит в гамильтониан (2). Поэтому равновесное значение  $\varepsilon_2$  всегда равно нулю и в дальнейшем этот член можно не учитывать.

Задача исследования модели ГПСОД заключается в отыскании минимума соответствующего ей термодинамического потенциала [5], где в качестве вариационных параметров выступают компоненты тензора деформации. Этот термодинамический потенциал

$$\Phi = U_{\text{гипр}} - NkT \ln \text{Sp} \exp(-\tilde{H}_{c-x}/kT) + \Phi_{\phi} \quad (6)$$

содержит фононную часть  $\Phi_{\phi}$ , которая не зависит от вариационных параметров и в дальнейшем учитываться не будет. В (6)  $\tilde{H}_{c-x}$  — часть гамильтониана (2), соответствующая отдельному парамагнитному иону, а  $N$  — их общее число.

Окончательно вариационная часть термодинамического потенциала в расчете на один ион примет вид

$$\Phi_{\text{вар}}/N = a(e_0^2 + e_1^2/3) + c(e_{xy}^2 + e_{xz}^2 + e_{yz}^2) - kT \ln \text{Sp} \exp(-\tilde{H}_{c-x}/kT), \quad (7)$$

где введены удобные для дальнейшего анализа обозначения

$$\begin{aligned} G_{11}\varepsilon_{\alpha} &= e_{\alpha} \quad (\alpha = 0, 1), \quad G_{44}\varepsilon_{\alpha\beta} = e_{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta), \\ a &= (2V/3NG_{11}^2)(2C_{11} - C_{12}), \quad c = VC_{44}/NG_{44}^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Заметим, что предложенная модель ГПСОД, использующая в качестве вариационных параметров компоненты тензора деформации, практически с той же степенью точности может быть переформулирована в терминах статических частей нормальных координат парамагнитных комплексов, если считать их одинаковыми для различных парамагнитных ионов (однородная деформация). Указанные статические части в этом случае будут играть роль вариационных параметров задачи.

## 2. Решение вариационной задачи

Для отыскания минимума (7) составим секулярное уравнение для гамильтониана  $\tilde{H}_{c-x}$

$$\begin{aligned} E^3 - (3e_0^2 + e_1^2 + e_{xy}^2 + e_{xz}^2 + e_{yz}^2)E + 2e_0^3 + e_0(e_{xz}^2 + e_{yz}^2) - \\ - 2e_0(e_1^2 + e_{xy}^2) + e_1(e_{xz}^2 - e_{yz}^2) + 2e_{xy}e_{xz}e_{yz} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Анализ потенциала (7) с учетом (9) показывает, что минимум (7) реализуется по-разному в следующих двух случаях.

а)  $3c > a$ . В этом случае

$$e_{xy} = e_{xz} = e_{yz} = 0 \quad (10)$$

и возможны только тетрагональные деформации вдоль одной из осей координат. Например, при деформации вдоль оси  $z$   $e_1 = 0$ , а

$$E_1 = -2e_0, \quad E_{2,3} = e_0. \quad (11)$$

Любой другой вариант можно свести к этому соответствующим поворотом системы координат.

б)  $3c < a$ . В этом случае

$$e_0 = e_1 = 0, \quad |e_{xy}| = |e_{xz}| = |e_{yz}| = e \quad (12)$$

и возможны только тригональные деформации вдоль одной из тригональных осей. Решения секулярного уравнения (9)

$$E_1 = \mp 2e, \quad E_{2,3} = \pm e \quad (13)$$

по форме точно совпадают с решениями (11) (величина  $e_0$  может быть как положительной, так и отрицательной). Следовательно, случай «б» можно полностью свести к случаю «а» путем замены

$$\pm e \rightarrow e_0, \quad 3c \rightarrow a. \quad (14)$$

Таким образом, полное решение задачи мы получим, рассмотрев только случай тетрагональной деформации вдоль оси  $z$ , т. е. минимизируя потенциал

$$\Phi_{\text{взр}}/N = ae_0^2 - kT \ln(e^{2e_0/kT} + 2e^{-e_0/kT}) \quad (15)$$

по параметру  $e_0$ . Введем далее следующие обозначения:

$$kT_0 = 1/a, \quad y = ae_0, \quad \tau = T/T_0, \quad (16)$$

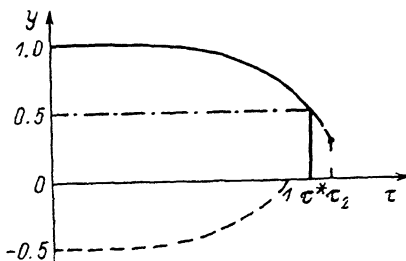
в которых задача сводится к исследованию на минимум простой функции

$$\varphi(y) = y^2 - \tau \ln(e^{2y/\tau} + 2e^{-y/\tau}) \quad (17)$$

при различных значениях безразмерной температуры  $\tau$ .

При высоких температурах функция (17) не имеет точек нетривиального экстремума и точек перегиба (существует только тривиальный минимум при  $y=0$ ).

По мере уменьшения температуры до значения  $\tau = \tau_1 = 1.125$  в области положительных значений  $y$  появляется точка, в которой вторая и третья производные  $\varphi(y)$  обращаются в нуль. Дальнейшее понижение температуры приводит к возникновению справа и слева от этой точки по одной точке перегиба. Наконец, при некоторой температуре  $\tau_2$  в правой точке перегиба обращается в нуль и первая производная. Численный расчет



Зависимость деформационного параметра  $y$  от безразмерной температуры  $\tau$ .

на ЭВМ дает следующие значения температуры и величины  $y$  в этой точке:  $\tau_2 \approx 1.09264$ ,  $y_2 \approx 0.3772$ .

При значениях  $\tau$ , немного меньших величины  $\tau_2$ , появляется один дополнительный минимум  $\varphi(y)$  в области  $y > 0$ . Однако основным минимумом все же является тривиальный.

Дополнительный минимум становится основным начиная с температуры  $\tau^*$ , определяемой системой уравнений

$$\begin{aligned} \varphi(y) &= \varphi(0), \\ \varphi'(y) &= 0. \end{aligned} \quad (18)$$

При данной температуре равновесное значение деформационного параметра  $y$  меняется скачком от значения  $y=0$  до значения  $y=y^*$ , которое также определяется системой уравнений (18). Нетрудно убедиться, что система уравнений (18) имеет единственное нетривиальное решение, которое находится точно

$$\tau^* = 3/4 \ln 2 \approx 1.082, \quad y^* = 1/2 = 0.5. \quad (19)$$

Изложенные обстоятельства дают основания говорить о том, что при температуре  $\tau^*$  в исследуемой модели происходит фазовый переход первого рода. Несложный расчет позволяет найти «скрытую теплоту» такого перехода

$$Q = 3/4 NkT_0. \quad (20)$$

В процессе дальнейшего понижения температуры равновесное значение  $y$  увеличивается, достигая значения  $y=1$  при  $\tau=0$ . Автором проведен численный расчет температурной зависимости равновесного значения деформационного параметра  $y$  ниже температуры перехода, который полностью согласуется с приведенными выше результатами.

Заканчивая анализ поведения функции  $\varphi(y)$ , отметим, что при  $\tau = \tau_3$  ( $\tau_3 = 1$ ) тривиальный минимум исчезает и становится точкой перегиба,

а при  $\tau < \tau_3$  он превращается в максимум. Это превращение сопровождается появлением дополнительного нетривиального минимума в области отрицательных значений  $y$ . Соответствующий этому минимуму деформационный параметр  $y$  изменяется непрерывно от 0 при  $\tau = \tau_3$  до значения  $y = -1/2$  при  $\tau = 0$ , т. е. по типу фазового перехода второго рода (температура  $\tau_3$  играет здесь роль критической точки). Однако во всей области температур указанный минимум не является основным и связанный с ним деформационный параметр  $y$  не является равновесным, а описывает метастабильные состояния.

Основные полученные результаты можно представить с помощью графика температурной зависимости деформационного параметра  $y$ , соответствующего равновесной и метастабильной структурам (см. рисунок). Сплошная линия соответствует равновесным состояниям и описывает фазовый переход первого рода в рассматриваемой системе, а штриховая линия соответствует метастабильным состояниям.

Таким образом, мы показали, что в предложенной модели ниже температуры  $\tau^*$  скачкообразно по типу фазового перехода первого рода происходит перестройка структуры кристалла, приводящая к изменению локальной симметрии парамагнитного иона в спиновой подрешетке. Этот результат был получен на примере октаэдрической симметрии парамагнитного иона со спином  $S=1$ . Можно ожидать, что подобная перестройка структуры будет происходить как для другой симметрии парамагнитного иона при условии вырождения его основного спинового состояния, так и для любого другого целочисленного значения спина. В случае полуполого спина описанный характер перестройки структуры может измениться из-за наличия вырождения Крамерса.

Возникающие в процессе перестройки структуры деформации объясняют механизм появления одноионной магнитной анизотропии в спиновой системе в виде равновесной части гамилтониана (2) (одноосной в данной работе). Это обстоятельство может оказаться полезным при интерпретации экспериментальных результатов. Температурный масштаб найденных эффектов определяется величиной  $T_0$  (16). Оценка  $T_0$  для иона никеля в кубической решетке окисла дает вполне значимую величину  $10^2 - 10^3$  К.

В дальнейшем представляют интерес учет эффектов обменного взаимодействия спинов и оценка применимости полученных результатов к магнитоупорядоченным диэлектрикам.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Абрагам А., Блени Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. Т. 2. Гл. 21. С. 240—245.
- [2] Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: ГИФМЛ, 1963. 311 с.
- [3] Такер Дж., Рэмpton В. Гиперзвук в физике твердого тела. М.: Мир, 1975. Гл. 6. С. 203—273.
- [4] Федоров Ф. И. Теория упругих волн в кристаллах. М.: Наука, 1965. Гл. 1. С. 7—44.
- [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. Гл. 2. § 15. С. 66—69.

Новосибирский филиал Московского технологического  
института легкой промышленности  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
31 марта 1989 г.