

УДК 538.1

## ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И АНОМАЛИИ УПРУГИХ КОНСТАНТ ВАНАДАТОВ Tb, Dy и Ho

З. А. Казей, Н. П. Колмакова, О. А. Шишкина

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

На основе реального спектра и волновых функций ионов Tb, Dy, Ho в кристаллическом поле ванадата проведены численные расчеты всех деформационных восприимчивостей и проанализированы фазовые переходы квадрупольного упорядочения. Получено хорошее описание экспериментальных упругих констант  $C^\delta(T)$  и  $C^\gamma(T)$  для Tb- и Dy-ванадатов соответственно в тетрагональной и ромбической фазах и определены магнитоупругие и парные квадрупольные коэффициенты. Впервые из акустических измерений получены оценки магнитоупругого коэффициента  $B^\epsilon$  для структуры циркона.

1. Редкоземельные (РЗ) оксиды со структурой циркона  $RXO_4$  ( $R$  — РЗ-ион,  $X = V, P, As$ ) известны как уникальный класс соединений, в которых наблюдаются многочисленные структурные фазовые переходы ян-теллеровской природы — квадрупольное упорядочение [1]. Комплексные исследования магнитоупругих эффектов в этих соединениях и их анализ в рамках формализмов кристаллического поля и обобщенных восприимчивостей позволяют определить полный набор одноионных и парных параметров взаимодействий, проследить их изменение по РЗ-ряду и описать, таким образом, поведение всего семейства в целом. Такие исследования были проведены нами для серии РЗ-фосфатов [2]. Для семейства РЗ-ванадатов систематический анализ магнитоупругого поведения отсутствует. Имеющиеся в литературе описания отдельных магнитных и упругих характеристик в рамках псевдоспинового формализма, в котором для каждого из соединений используется свой упрощенный спин-гамильтониан, не дают картины поведения семейства в целом.

В настоящей работе проведен расчет всех допустимых симметрией деформационных восприимчивостей  $\chi_\mu(T)$  для ванадатов Tb, Dy и Ho на основе реального спектра и волновых функций РЗ-ионов, формируемых кристаллическим полем. Температурная зависимость  $\chi_\mu(T)$  определяется электронной структурой РЗ-иона и является существенной характеристикой соединения, которая позволяет исследовать вопрос об отсутствии или наличии квадрупольного упорядочения в системе и определить критические параметры этого фазового перехода, а также рассчитать магнитоупругий вклад в различные магнитные и упругие характеристики, в частности в аномалии упругих констант.

2. Для расчета деформационных восприимчивостей и РЗ-вклада в упругие константы в тетрагональной и ромбической фазах используем гамильтониан  $H = H_{CF} + H_{ME} + H_Q$ , включающий в себя гамильтонианы кристаллического поля  $H_{CF}$ , одноионного магнитоупругого  $H_{ME}$  и парного квадрупольного  $H_Q$  взаимодействий, записанные через эквивалентные операторы Стевенса  $O_n^m$  в квадрупольном при-

ближении и в приближении молекулярного поля (см., напр., [2]):

$$H_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4),$$

$$H_{ME} = -\alpha_J [(B^{\alpha 1} \epsilon^{\alpha 1} + B^{\alpha 2} \epsilon^{\alpha 2}) O_2^0 + B^\gamma \epsilon^\gamma O_2^2 + B^\delta \epsilon^\delta P_{xy} + B^\epsilon (\epsilon_1^\epsilon P_{zx} + \epsilon_2^\epsilon P_{zy})],$$

$$H_Q = -\alpha_J^2 [K^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 + K^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 + K^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy} + K^\epsilon (\langle P_{zx} \rangle P_{zx} + \langle P_{zy} \rangle P_{zy})],$$

$$(P_{ij} = \frac{1}{2} (J_i J_j + J_j J_i)).$$

В этих выражениях  $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$  — параметры Стевенса,  $B_n^m$  — параметры кристаллического поля,  $B^\mu$  и  $K^\mu$  — магнитоупругие и парные квадрупольные коэффициенты.

После несложных преобразований гамильтонианы  $H_{ME}$  и  $H_Q$  могут быть приведены к обобщенному квадрупольному гамильтониану  $H_{QT} = H_Q + H_{ME}$ :

$$H_{QT} = -\alpha_J^2 [G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 + G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 + G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy} + G^\epsilon (\langle P_{zx} \rangle P_{zx} + \langle P_{zy} \rangle P_{zy})],$$

где полные квадрупольные константы  $G^\mu = G_{ME}^\mu + K^\mu = (B^\mu)^2 / C_0^\mu + K^\mu$  имеют вклад как от одноионного магнитоупругого, так и от парного квадрупольного взаимодействия ( $C_0^\mu$  — базовая упругая константа в отсутствие взаимодействий).

С помощью полного гамильтониана вычислим свободную энергию  $F = F_{el} - k_B T \ln Z$ , где  $F_{el}$  — упругая часть свободной энергии,  $Z = \sum_i \exp(-E_i / k_B T)$  — статистическая сумма, в которой зависимость уровней энергии  $E_i$  РЗ-иона от деформации за счет магнитоупругого взаимодействия, определяемого гамильтонианом  $H_{ME} + H_Q$ , учтена во втором порядке теории возмущения. Вычисляя упругую константу  $C^\mu$  как вторую производ-

ную свободной энергии по  $\varepsilon^\mu$ , получаем выражение для вклада магнитоупругих взаимодействий в  $C^\mu$ :

$$C^\mu = C_0^\mu - (B^\mu)^2 \frac{\chi_\mu}{1 - K^\mu \chi_\mu} \quad (\mu = \gamma, \delta, \varepsilon), \quad (1)$$

где деформационные восприимчивости  $\chi_\mu$  определяются формулой

$$\chi_\mu = \alpha_j^2 \left[ \frac{1}{Z} \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \left( \frac{|\langle i|Q|i\rangle|^2}{T} - \right. \right. \quad (2)$$

$$\left. \left. - 2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i|Q|j\rangle|^2}{E_i - E_j} \right) - \frac{\langle Q \rangle^2}{T} \right], \quad Q = \begin{cases} O_2^0, & \mu = \alpha; \\ O_2^2, & \mu = \gamma; \\ P_{xy}, & \mu = \delta; \\ P_{zx}, & \mu = \varepsilon. \end{cases}$$

Отметим, что вид формулы для низкосимметричных восприимчивостей зависит от системы координат, в которой проводятся расчеты, например, для  $\gamma$ -моды в системе с осью  $z$  вдоль направления [100] в формуле следует заменить оператор  $O_2^2$  на оператор  $(1/2)(O_2^0 + O_2^2)$ . Для ромбической фазы расчеты  $\chi_\mu$  и  $C^\mu$  проводятся по тем же формулам для электронной конфигурации, полученной с учетом гамильтониана  $H_{QT}$ , в котором параметр порядка  $\langle O_2^2 \rangle$  или  $\langle P_{xy} \rangle$  меняется с температурой. Из формулы (1) видно, что магнитоупругое взаимодействие  $B^\mu$  приводит к смягчению соответствующей упругой константы  $C^\mu$ , которое может усиливаться за счет парных квадрупольных взаимодействий  $K^\mu > 0$ . При значительных величинах  $\chi_\mu$  и параметров  $B^\mu$  и  $K^\mu$  возможно полное смягчение упругой константы  $C^\mu$ , что соответствует структурному фазовому переходу ферродисторсионного типа. При данных параметрах взаимодействия условием такого перехода является достаточно большая величина  $\chi_\mu$ , удовлетворяющая соотношению  $1/\chi_\mu \leq G^\mu$ .

3. Для  $\text{HoVO}_4$  имеются обширные спектроскопические исследования, и его кристаллическое поле можно считать надежно установленным [3]. Для ионов Tb и Dy в ванадате путем решения обратной задачи нами были определены параметры кристаллического поля, описывающие весь набор экспериментальных данных и близкие к параметрам  $\text{HoVO}_4$ . Отметим, однако, что из-за отсутствия полной спектроскопической информации для основного мультиплета в тетрагональной фазе эти параметры не следует рассматривать как окончательные. На основе этих параметров были рассчитаны все деформационные восприимчивости  $\chi_\mu(T)$  ванадатов Tb, Dy, Ho. Обнаружено, что полностью симметричные восприимчивости  $\chi_\alpha$  для исследованных ванадатов достаточно велики и имеют характерные зависимости с экстремумом при низких температурах (рис. 1, внизу), аналогичные наблюдаемым ранее для P3-фосфатов [4]. Возникновение квадрупольного упорядочения в  $\text{TbVO}_4$  и  $\text{DyVO}_4$  сопровождается характерными аномалиями на зависимостях  $-\chi_\alpha(T)$  (кривые O), сильно отличающихся в тетра- и ортофазах. Восприимчивость  $\chi_\alpha(T)$  определяет магнитоупругую перенормировку полностью симметричных упругих констант  $C^{\alpha 1}$ ,  $C^{\alpha 2}$ ,  $C^{\alpha 12}$ ,

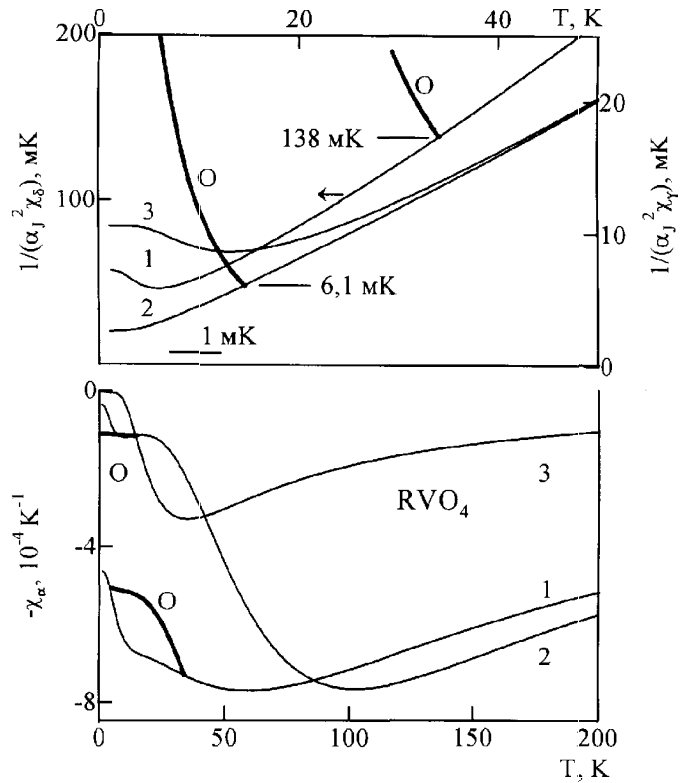


Рис. 1. Рассчитанные температурные зависимости полностью симметричных  $-\chi_\alpha$  (внизу) и низкосимметричных  $1/\chi_\gamma$ ,  $1/\chi_\delta$  (вверху) деформационных восприимчивостей в ванадатах Tb (1), Dy (2) и Ho (3) в тетрагональной и орторомбической (кривые O) фазах

являющихся симметризованными линейными комбинациями упругих констант  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{13}$ , экспериментальное исследование которых по этой причине является достаточно трудоемким. Эти восприимчивости также входят наряду с другими в формулы для магнитной восприимчивости третьего порядка и парастрикции вдоль тетрагональной оси кристалла.

Восприимчивости ромбической симметрии для исследованных ванадатов обнаруживают следующие закономерности. Для Tb-ванадата доминирует восприимчивость  $\chi_\delta$ , а для ванадатов Dy и Ho — восприимчивость  $\chi_\gamma$  (рис. 1, вверху). Из рис. 1 видно, что зависимости  $1/\chi_\mu(T)$  линейны при высоких температурах и обнаруживают экстремум или плато при низкой температуре. Имея зависимости  $1/\chi_\mu(T)$  и зная полную квадрупольную константу  $G^\mu$ , можно определить тип и температуру квадрупольного упорядочения, а также проанализировать изменение  $T_c$  в разбавленных системах, т. е. исследовать концентрационную фазовую диаграмму. Для  $\text{TbVO}_4$  и  $\text{DyVO}_4$  использование коэффициентов  $\alpha_j^2 G^\delta = 138$  мК и  $\alpha_j^2 G^\gamma = 6,1$  мК (см. далее) приводит к критическим температурам  $T_c = 34,0$  К и  $T_c = 14,4$  К соответственно, очень близким к экспериментальным. Эти же значения критических температур были получены нами при расчете параметров порядка фазового перехода  $\langle P_{xy} \rangle$  и  $\langle O_2^2 \rangle$  с указанными параметрами взаимодействия. Возникновение квадрупольного упорядочения и изменение в спектре P3-иона

сопровождается резким уменьшением деформационных восприимчивостей  $\chi_\delta$  и  $\chi_\gamma$  в ортофазе (кривые *O*).

В  $\text{HoVO}_4$  обе восприимчивости  $\chi_\delta$  и  $\chi_\gamma$  достаточно велики, причем наибольшая восприимчивость  $\chi_\gamma$  при низких температурах сравнима по величине с  $\chi_\gamma$  для  $\text{DyVO}_4$ . Однако РЗ-подсистема в  $\text{HoVO}_4$  остается в состоянии, далеком от критического, потому что ее полная квадрупольная константа  $\alpha_J^2 G^\gamma \approx 1$  мК [5] почти на порядок меньше, чем в Ду-ванадате.

При разбавлении как в  $\text{TbVO}_4$ , так и в  $\text{DyVO}_4$  обнаруживаются критические концентрации  $x_c \approx 0,30$ , ниже которых  $1/\chi_\mu > G^\mu(x) \sim x$  и фазовые переходы в системе отсутствуют. Кроме того, в  $\text{TbVO}_4$  возникает интересная ситуация, когда прямая  $\alpha_J^2 G^\delta = 50$  мК пересекает зависимость  $1/\chi_\mu(T)$  дважды, что означает возвратный переход в тетрагональную фазу при низкой температуре. Описанные эффекты в разбавленных системах исследовались экспериментально ранее, но никогда не анализировались в рамках формализма восприимчивостей и реальной электронной конфигурации РЗ-иона.

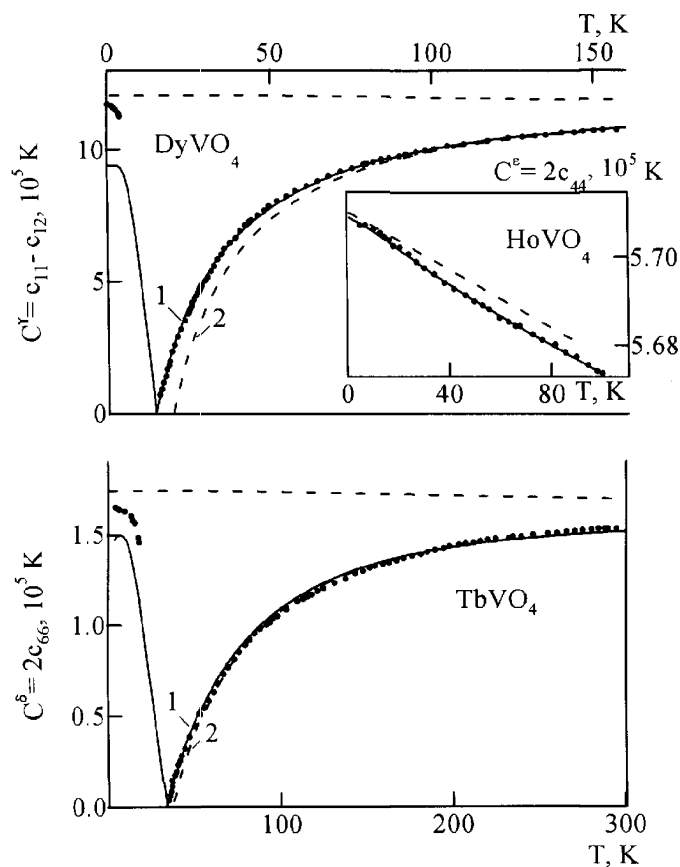


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (кривые) температурные зависимости мягких упругих мод  $C^\delta$  в  $\text{TbVO}_4$  ( $|B^\delta| = 18,3 \cdot 10^3$  К,  $\alpha_J^2 K^\delta = -59$  мК (1) и  $-45$  мК (2), пунктир — фононный вклад в упругую константу  $C_0^\delta = 1,73 \cdot 10^5$  К) и  $C^\gamma$  в  $\text{DyVO}_4$  ( $|B^\gamma| = 15,1 \cdot 10^3$  К,  $C_0^\gamma = 12,0 \cdot 10^5$  К,  $\alpha_J^2 K^\gamma = -1,5$  мК (1) и  $0,5$  мК (2)). На вставке показаны экспериментальные (точки) и рассчитанные с  $|B^\epsilon| = 6,4 \cdot 10^3$  К (кривые) зависимости упругой моды  $C^\epsilon$  в  $\text{HoVO}_4$  (пунктир — фононный вклад в упругую константу  $C_0^\epsilon = 5,71 \cdot 10^5$  К)

4. Рассчитанные зависимости  $\chi_\mu(T)$  позволяют проанализировать аномалии упругих констант  $C^\delta = 2c_{66}$  в  $\text{TbVO}_4$  и  $C^\gamma = (c_{11} - c_{12})$  в  $\text{DyVO}_4$  (рис. 2), измеренные акустическим методом (см. обзор [6]), и определить независимым образом магнитоупругий  $B^\mu$  и парный квадрупольный  $K^\mu$  коэффициенты. Фононный вклад в  $C^\mu(T)$  аппроксимировался линейной зависимостью с коэффициентом  $(dC^\mu/dT)/C^\mu \approx 10^{-4}$  1/К при температурах от 300 до 50 К и полагался нулевым ниже 50 К. Отметим, что для цирконов, у которых наблюдается обращение в нуль соответствующей упругой константы, неопределенность фононного вклада не приводит к существенным ошибкам. Для  $\text{TbVO}_4$  наилучшее описание эксперимента в тетрафазе соответствует параметрам  $B^\delta = 18,3 \cdot 10^3$  К,  $\alpha_J^2 K^\delta = -59$  мК и  $C_0^\delta = 1,73 \cdot 10^5$ , причем значение  $B^\delta$  практически совпадает с тем, что было определено нами при исследовании аномалий теплового расширения в случае квадрупольного упорядочения [7], а полная квадрупольная константа  $\alpha_J^2 G^\delta = 138$  мК близка к полученной там  $\alpha_J^2 G^\delta = 145$  мК. Отличие в  $G^\delta$  обусловлено в основном большей по величине парной константой  $K^\delta$ , а для  $\alpha_J^2 K^\delta = -45$  мК из [7] рассчитанная кривая (пунктир) вблизи  $T_c$  проходит несколько ниже, как и следовало ожидать для несколько более высокой температуры перехода, которая получается при расчете с этими параметрами.

Обработка экспериментальных данных для  $\text{DyVO}_4$  приводит к коэффициентам  $B^\gamma = 15 \cdot 10^3$  К,  $\alpha_J^2 K^\gamma = -1,5$  мК и  $C_0^\gamma = 12,0 \cdot 10^5$ , первый из которых совпадает с определенным нами при исследовании теплового расширения в ромбической фазе. С учетом этих параметров получается полная квадрупольная константа  $\alpha_J^2 G^\gamma = 6,1$  мК, хорошо описывающая критическую температуру и поведение мягкой упругой моды в ортофазе. Подчеркнем, что величина парного коэффициента  $\alpha_J^2 K^\gamma = -1,5$  мК, которая заметно отличается от определенного ранее значения  $\alpha_J^2 K^\gamma = 0,5$  мК, кажется нам более реальной, поскольку для последнего рассчитанная критическая температура оказывается существенно выше экспериментальной (пунктир на рис. 2).

Отметим, что приемлемое описание мягкой моды в  $\text{TbVO}_4$  и  $\text{DyVO}_4$  можно получить, несколько увеличивая один из пары параметров  $B^\mu$  и  $K^\mu$  и одновременно уменьшая другой. Используя значения  $B^\delta = 18,3 \cdot 10^3$  К и  $B^\gamma = 15,1 \cdot 10^3$  К, определенные нами ранее из величины спонтанной деформации при квадрупольном упорядочении этих соединений [7], можно значительно сузить диапазон неопределенности этих параметров. Интересно отметить, что для обоих соединений абсолютная величина  $K^\mu$ , определенная из упругих свойств, несколько больше, а  $G^\mu$  — меньше, чем из спонтанной деформации и спектроскопии, и при этом соотношение  $K^\mu/G_{ME}^\mu$  ближе к теоретическому значению  $-1/3$ , справедливому в отсутствие вклада оптических фононов.

Обычно  $\epsilon$ -мода в РЗ-цирконах достаточно мала и ранее с помощью аномалий упругих модулей не

исследовалась. Однако для  $\text{HoVO}_4$ , на наш взгляд, она должна приводить к наблюдаемым аномалиям на зависимости  $C^\epsilon = 2c_{44}$  при низких температурах [8] (вставка на рис. 2). Видно, что ниже 40 К зависимость  $C^\epsilon(T)$  не выходит на плато, как следовало бы ожидать для чисто фононного вклада, а имеет некоторый дополнительный вклад, обуславливающий увеличение жесткости решетки при понижении температуры. Следует отметить, что при такой слабой аномалии уже существен правильный учет фононного вклада при низких температурах (пунктир), который становится соизмеримым с магнитоупругим. В предположении линейного фононного вклада  $(dC^\epsilon/dT)/C^\epsilon \approx 5 \cdot 10^{-5}$  1/К получено значение магнитоупругого коэффициента  $B^\epsilon = 6,4 \cdot 10^3$  К, сравнимое по величине с определенным при исследовании парастрикции в  $\text{TbPO}_4$  [2]. В отличие от ванадатов Tb и Dy в этом случае ошибки, связанные с неопределенностью фононного вклада, весьма существенны и значение параметра  $B^\epsilon$  для  $\text{HoVO}_4$  следует рассматривать как оценочное.

5. Расчеты деформационных восприимчивостей ванадатов Tb, Dy, Ho, проведенные на основе реального спектра и волновых функций РЗ-иона, позволили проанализировать фазовые переходы, сопровождающиеся упорядочением квадрупольных моментов. С помощью рассчитанных зависимостей  $\chi_\mu(T)$  получено хорошее описание экспериментальных упругих констант  $C^\delta(T)$  и  $C^\gamma(T)$  для ванадатов Tb и Dy соответственно в тетрагональной и ромбической фазах и определены магнитоупругие  $B^\delta$ ,  $B^\gamma$  и парные квадрупольные  $K^\delta$ ,  $K^\gamma$  коэффициенты, которые оказались очень близкими к найденным при исследовании теплового расширения в ромбической фазе. Впервые из акустических измерений получены оценки магнитоупругого коэффициента  $B^\epsilon$  в РЗ-цирконатах. В заключение отметим, что исследование вопро-

са о квадрупольном упорядочении в РЗ-соединениях и его модификации при разбавлении или под влиянием внешнего поля с помощью деформационных восприимчивостей проще и нагляднее, чем с помощью параметра порядка фазового перехода. Последнее требует численного расчета самосогласованным образом теплового среднего  $\langle O_2^2 \rangle$  или  $\langle P_{xy} \rangle$  для полного гамильтониана  $H$  в орторомбической фазе с учетом квадрупольного гамильтониана  $H_{QT}$ , тогда как деформационная восприимчивость  $\chi_\mu(T)$  рассчитывается для электронной конфигурации РЗ-иона в тетрагональной фазе, а квадрупольные взаимодействия  $G^\mu$  определяют величину критической температуры из условия  $1/\chi_\mu = G^\mu$ .

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 00-02-17756) и Министерства образования РФ (грант 97-0-7.3-115).

#### Литература

1. Gehring G.A., Gehring K.A. // Rep. Progr. Phys. 1975. **38**, No. 1. P. 1.
2. Morin P., Kazei Z. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. **11**, No. 4. P. 1289.
3. Bleaney B., Gregg J.F., Hansen P. et al. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1988. **A416**, No. 1850. P. 63.
4. Соколов В.И., Казей З.А., Колмакова Н.П., Соловьёва Т.В. // ЖЭТФ. 1991. **99**, № 3. С. 945.
5. Morin P., Rouchy J., Kazei Z. // Phys. Rev. 1995. **B51**, No. 21. P. 15103.
6. Melcher R.L. // Physical Acoustics. Vol. XII / Ed. W.P. Mason, R.N. Thurston. N. Y.: Academic Press, 1976.
7. Казей З.А., Колмакова Н.П., Сидоренко А.А., Такунов Л.В. // ФТТ. 1998. **40**, № 9. С. 1663.
8. Goto T., Tamaki A., Fujimura T., Unoki H. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. **55**, No. 5. P. 1613.

Поступила в редакцию  
21.07.99

УДК 537.635

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ПЕРЕНОСА НАМАГНИЧЕННОСТИ В МАГНИТОРЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

В. Л. Ярных, Д. А. Куприянов

(Центр магнитной томографии и спектроскопии МГУ)

Разработана численная модель эксперимента по внерезонансному импульсному переносу намагниченности в магниторезонансной томографии на основе решения уравнений Блоха–Мак-Коннела для двух кросс-релаксационно связанных спинов. Предложена упрощенная аналитическая модель динамики продольной намагниченности с использованием стационарного приближения для поперечных компонент и установлена область ее применимости. На основании численного моделирования даны рекомендации по оптимизации параметров импульсной последовательности градиентного эха с переносом намагниченности.

#### Введение

Методы магниторезонансной томографии (МРТ) с применением переноса намагниченности [1–3] в последние годы привлекают значительный интерес,

так как представляют собой перспективный подход для оценки состояния и молекулярной динамики воды в биологических тканях. Эффект переноса намагниченности в биологических системах обусловлен кросс-релаксацией между фракциями протонов