

ТЕПЛОЕМКОСТЬ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ  
*М.О.Кострюкова, О.А.Зарубина*

Безводный хлористый никель  $\text{NiCl}_2$  испытывает превращение в антиферромагнитное состояние при температуре  $T_c \sim 52^\circ\text{K}$  и относится к классу слоистых антиферромагнетиков, впервые рассмотренных Ландау [1]. В этих антиферромагнетиках спины в слоях упорядочены ферромагнитно, а между слоями имеет место относительно слабое антиферромагнитное взаимодействие.

Кристаллографическая слоистая структура  $\text{NiCl}_2$  типа  $D_{3d}^5$ , и перпендикулярно слоям ионов Ni направлена ось симметрии  $C_3$ .

$\text{NiCl}_2$  полностью изотропен [2], как выше так и ниже  $T_c$ , и в связи с этим можно полагать, что спины в антиферромагнитном состоянии ориентируются в плоскости базиса.

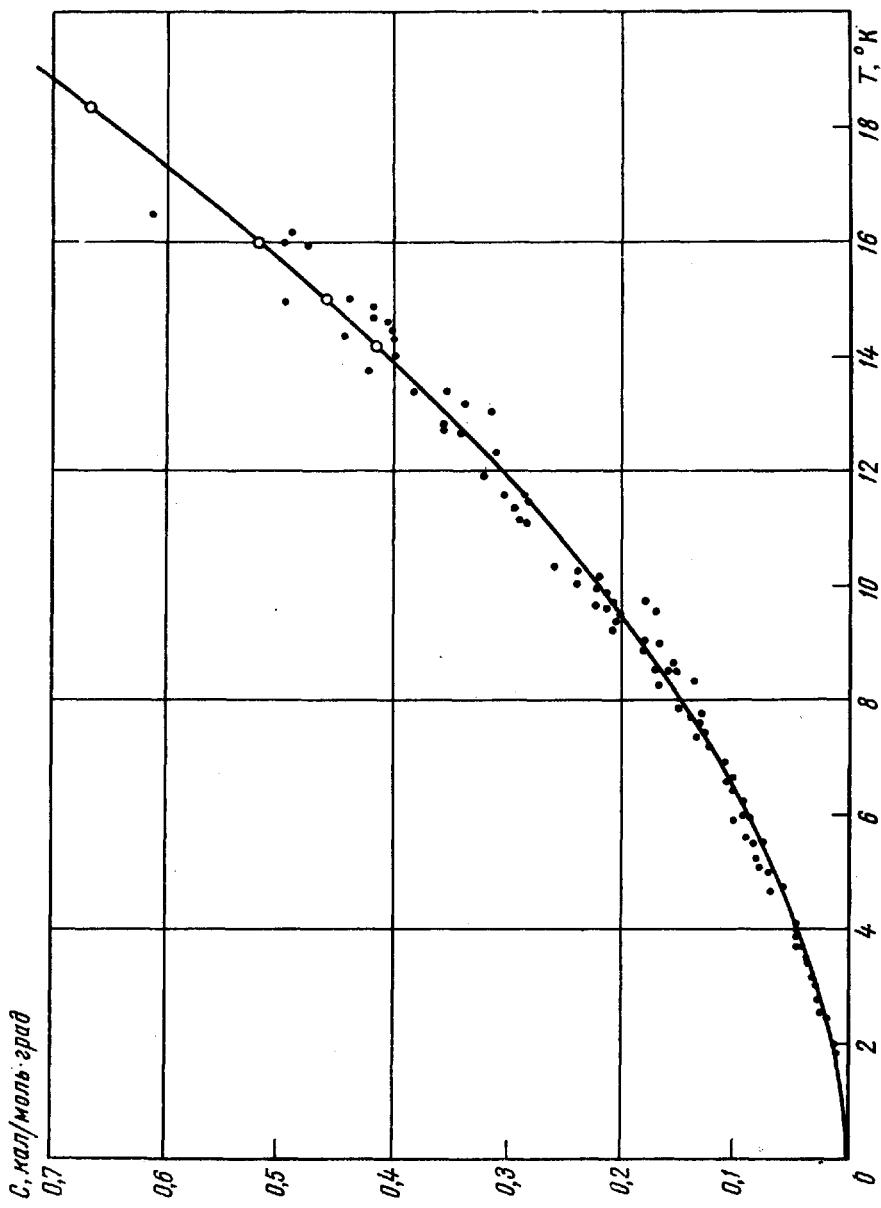


Рис.1

$C, \text{ кал}/\text{моль-град}$   
 $1,5 \cdot 10^{-1}$

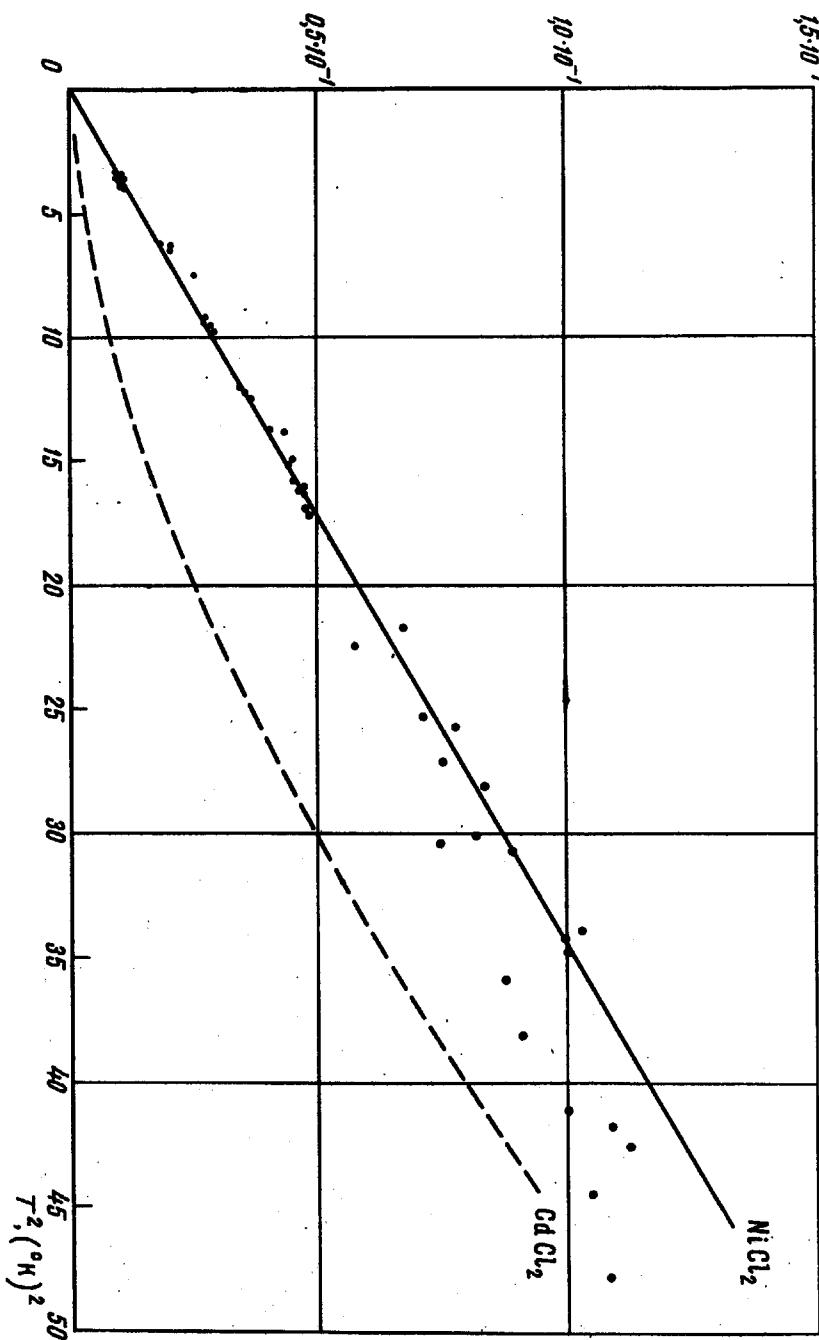


Рис.2

Электронный резонанс на монокристалле  $\text{NiCl}_2$  при частоте 9,2 ГГц обнаружен ниже  $T_c$  вплоть до 10°К и объясняется наличием низкочастотной ветви антиферромагнитного резонанса [3].

Теплоемкость  $\text{NiCl}_2$  была измерена ранее выше 14°К [4,5]. Изменения теплоемкости  $\text{NiCl}_2$  между 1,8 и 16°К были предприняты в настоящей работе для выяснения особенностей энергетического спектра слоистых антиферромагнетиков.

Безводный хлористый никель был получен из гидрата  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Обезвоживание производилось в токе сухого  $\text{HCl}$  при 400°С. Затем температура печи повышалась до 1000°С, и  $\text{NiCl}_2$  дважды возгонялся в токе  $\text{HCl}$ . Обезвоженная соль весом  $\sim 80$  г помещалась в калориметр, конструкция которого ранее описывалась [6].

Результаты наших измерений теплоемкости  $\text{NiCl}_2$  в области от 1,8 до 16°К представлены на рис.1 в координатах  $C - T$ . На этом же графике приведены данные из работы [5], в которой теплоемкость  $\text{NiCl}_2$  исследовалась выше 14°К (кружки на графике). Видно, что наши измерения хорошо сшиваются с последними. Экспериментальные точки, полученные нами, ложатся на плавную кривую.

На рис.2 теплоемкость  $\text{NiCl}_2$  в интервале от 1,8 до 7°К приведена в координатах  $C - T^2$ . Теплоемкость  $\text{NiCl}_2$ , как видно, до  $\sim 5$ °К следует квадратичной зависимости

$$C \left[ \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] = 2,93 \cdot 10^{-3} T^2.$$

В работе Ицкевича и Стрелкова [7] была подробно исследована теплоемкость решетки слоистых немагнитных галогенидов кадмия. Для изоморфного  $\text{CdCl}_2$  найдена кубическая температурная зависимость теплоемкости ниже 4,5°К, а отклонения от кривой Дебая, свойственные слоистым решеткам, обнаружены при более высоких температурах. Теплоемкость  $\text{CdCl}_2$  при низких температурах изображена пунктиром на рис.2. Закон  $T^3$  для теплоемкости решетки ниже 4°К наблюдается также у изоморфного  $\text{FeCl}_2$  [8].

Общая теплоемкость  $\text{NiCl}_2$  при гелиевых температурах изменяется по закону  $T^2$ , а по абсолютной величине существенно (в 2–6 раз) больше теплоемкости решетки изоморфных хлоридов  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{FeCl}_2$ . Однако при более высоких температурах кривая теплоемкости хлористого никеля проходит заметно ниже чем у  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{FeCl}_2$ . Поскольку нет оснований ожидать аномалии в поведении теплоемкости решетки при низких температурах, где обычно выполняется закон  $T^3$ , можно думать, что вклад решетки в общую теплоемкость  $\text{NiCl}_2$  ниже 4°К не превышает теплоемкость  $\text{CdCl}_2$ .

В таком случае большую теплоемкость  $\text{NiCl}_2$  в гелиевой области можно объяснить магнитным вкладом, а квадратичная температурная зависимость теплоемкости, по-видимому, связана с особенностями магнитного энергетического спектра слоистых антиферромагнетиков.

Теоретически спектр спиновых волн в  $\text{NiCl}_2$  рассмотрен в работе Иошимори [9]. В этой работе показано, что низкочастотные спиновые волны аналогичны волнам в трехмерном антиферромагнетике и имеют вид

$T^3$  для теплоемкости при низких температурах. Высокочастотные волны, когда можно пренебречь взаимодействием между слоями, соответствуют случаю двухмерной ферромагнитной системы. При этом магнитная теплоемкость изменяется линейно с температурой. Согласно оценкам Иошимори зависимость  $T^3$  для теплоемкости  $\text{NiCl}_2$  должна иметь место при  $T < 4^\circ\text{K}$ , а линейный закон при  $T > 10^\circ\text{K}$ . Наши измерения согласно этим оценкам проведены в промежуточной области температур.

В заключение приносим глубокую благодарность А.С.Боровику-Романову, принявшему участие в обсуждении результатов, и А.И.Шальникову за постоянное внимание к работе.

Физический факультет  
Московского  
Государственного университета  
им. М.В.Ломоносова

Поступило в редакцию  
26 октября 1967 г.

### Литература

- [1] Л.Д.Ландау. *Sow. Phys.*, 4, 675, 1933.
- [2] H.Bizette, T.Terrier, B.Tsai. *C.R.Paris*, 243, 1295, 1956.
- [3] М.О.Кострюкова, И.Л.Скворцова. *ЖЭТФ*, 47, 2069, 1964.
- [4] О.Н.Трапезникова, Л.Шубников, Г.Милютин. *Sow. Phys.*, 9, 237, 1936.
- [5] R.H.Busey, W.F.Giauque. *I.Am. Chem.Soc.*, 74, 4443, 1952.
- [6] М.О.Кострюкова. *ДАН СССР*, 96, 959, 1954.
- [7] Е.С.Ицкевич, П.Г.Стрелков. *ЖЭТФ*, 32, 467, 1957.
- [8] М.О.Кострюкова. *ЖЭТФ*, 46, 1601, 1964.
- [9] A.Yoshimori. *Phys. Rev.*, 130, 1312, 1963.

## РЕЗОНАНС ФЕРМИ В СПЕКТРЕ ВКР КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО *n*-НИТРОАНИЛИНА

Я.С.Бобович, А.В.Борткевич

Согласно квантовомеханической теории ВКР, развитой в [1] Джавахом, в мощном поле световой волны должно наблюдаться штарковское смещение линий в фиолетовую сторону спектра. В типичном случае, достаточно далеко от области резонанса, величина этого смещения по оценке [1] имеет порядок величины  $1 \text{ см}^{-1}$ . По этой причине названный эффект трудно наблюдать в конденсированной фазе вещества, но он достоверно установлен и интенсивно изучается в газах [2]. Кос-