

АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ PrF_3

М.Д.Афанасьев, С.П.Габуда, А.Г.Лундин

В процессе исследования ряда парамагнитных монокристаллов нами была обнаружена необычная температурная зависимость величины сдвига одной из компонент спектра ЯРМ F^{19} в монокристалле PrF_3 .

В то время, как для изучавшихся ранее парамагнетиков понижение температуры приводит лишь к увеличению общей ширины спектра, оставляя относительное положение компонент неизменным, для PrF_3 положение одной из компонент в спектре ЯРМ F^{19} относительно остальных линий плавно изменяется с температурой.

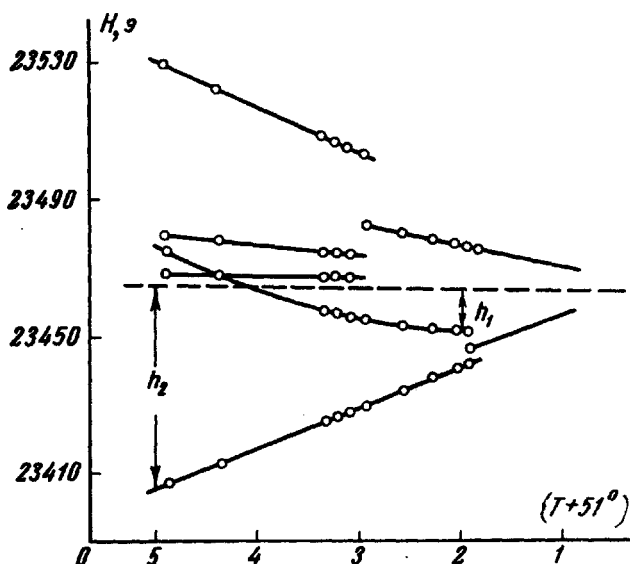


Рис. 1. Температурная зависимость положения максимумов компонент в спектре ЯРМ F^{19} для монокристалла PrF_3 . Пунктиром показано положение центра тяжести спектра

На рис. 1 показана температурная зависимость положения максимумов компонент спектра ЯРМ F^{19} для монокристалла PrF_3 . Поле H ориентировано вдоль направления X . (Направление X перпендикулярно оси 3-го порядка и совпадает с направлением a элементарной ячейки кристалла, принадлежащего к структурному типу LaF_3 [1]). Присутствие пяти компонент при низких температурах и двух при более высоких связано с наличием в кристалле PrF_3 структурно неэквивалентных ионов фтора F_I , F_{II} , F_{III} и их диффузией [2, 3].

Как видно из рисунка, максимумы четырех компонент линейно смещаются с изменением $(T + \theta)^{-1}$, где T – абсолютная температура, $\theta = 51,5^\circ\text{K}$ – постоянная Вейсса для PrF_3 . Этот линейный ход связан с тем, что положение компонент в спектре ЯМР F^{19} определяется локальным магнитным полем, действующим на ядра, которое пропорционально макроскопической восприимчивости χ [4]. Следовательно, линейная зависимость, полученная для этих компонент, является просто следствием закона Кюри – Вейсса:

$$\chi = C/(T + \theta).$$

В общем случае локальное магнитное поле в кристалле складывается из суммы дипольной составляющей $h_{\text{дип}}$ (обусловленной магнитными полями парамагнитных ионов Pr^{3+}) и сверхтонкой составляющей $h_{\text{СТ}}$ [5]. Появление $h_{\text{СТ}}$ на ядрах F^{19} в кристалле PrF_3 обусловлено переносом спиновой плотности от ионов Pr^{3+} к F^- вследствие смешения состояний этих ионов. Необычное поведение пятой компоненты в спектре ЯМР F^{19} можно объяснить, допустив, что в смешении состояний в этом случае со стороны иона Pr^{3+} участвует не основное, а возбужденное состояние. При этом спиновая плотность неспаренных электронов у F_I будет пропорциональна заселенности возбужденного уровня, т.е. $\exp(-\Delta E/kT)$, где ΔE – разность энергий возбужденного и основного уровней. Суммарное локальное поле h_1 , действующее на ядро F_I , будет равно:

$$h_1 = h_{\text{дип}} + h_{\text{СТ}} = h_{\text{дип}} + D \exp(-\Delta E/kT),$$

где $D = h_{\text{СТ}}$ при $T \rightarrow \infty$.

Как отмечалось, локальные поля (и их составляющие) пропорциональны $\chi = C/(T + \theta)$. Если взять отношение локальных полей h_1 и h_2 , действующих на структурно неэквивалентные ядра F_I и F_{II} , то тем самым будет исключена их зависимость от восприимчивости χ . Поскольку для F_{II} , как видно из рис. 1, $h_2 = P\chi$ (где P не зависит от T), то

$$h_1/h_2 = A + B \exp(-\Delta E/kT),$$

где A и B – константы, не зависящие от T . Для высоких температур, при $kT \gg E$, можно записать:

$$h_1/h_2 = A + B(1 - \Delta E/kT).$$

На рис. 2 приведена рассчитанная на основании данных рис. 1 зависимость h_1/h_2 от $1/T$. Как видно из рисунка, во всей исследованной области температур (до -120°C) эта зависимость близка к линейной. Таким образом, можно считать, что сделанные допущения справедливы

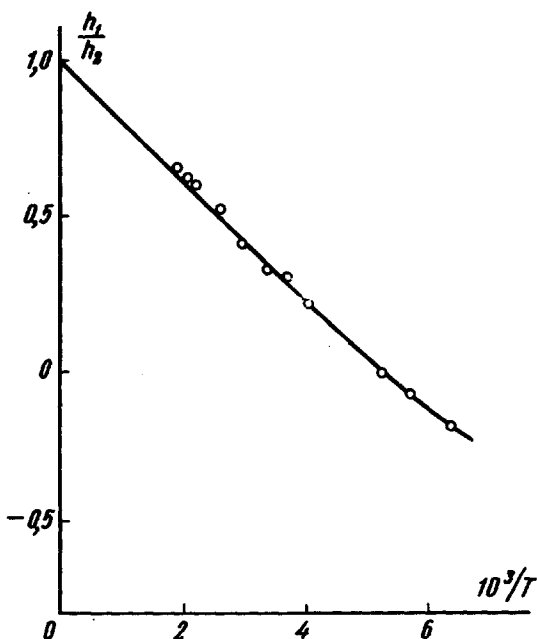


Рис. 2. Отношение локальных полей у структурно неэквивалентных ядер F_I и F_{II}

и необычный ход величины сдвига одной из компонент в спектре ЯМР $F^{19} PrF_3$ может быть объяснен участием возбужденных состояний неспаренных $4f$ электронов в образовании частично ковалентных связей между атомами Pr^{141} и F^{19} . Линейный характер температурной зависимости h_1/h_2 позволяет оценить величину $\Delta E < 100 \text{ см}^{-1}$.

Интересно отметить, что спектроскопические исследования PrF_3 указывают на наличие у этого кристалла низко расположенного возбужденного состояния неспаренного электрона с $\Delta E = 66 \text{ см}^{-1}$ [6].

В заключение отметим, что обнаруженное явление существенно зависит от ориентации магнитного поля относительно кристалла. При ориентации магнитного поля вдоль оси третьего порядка никаких особенностей по сравнению с другими парамагнетиками в температурной зависимости спектров ЯМР F^{19} кристалла PrF_3 нет. Описанный эффект наблюдается лишь при приложении магнитного поля к кристаллу под некоторым углом к оси третьего порядка, причем максимальная величина отклонения имеет место, когда H_0 перпендикулярно этой оси. Это мо-

жет означать, что "заселение" возбужденного состояния имеет место вследствие суперпозиции основного и возбужденного состояний под влиянием магнитного поля. Иными словами, симметрия волновых функций возбужденного и основного состояний такова, что суперпозиция их возможна лишь при помощи оператора проекции магнитного момента [7]

Институт физики
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступило в редакцию
18 апреля 1968 г.

Литература

- [1] Дж. Кац, Е. Рабинович. Химия урана, ИИЛ, 1954.
- [2] M. Mansman. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 331, 98, 1964.
- [3] А. Г. Лундин, С. П. Габуда. *Изв. СО АН СССР*, 1, 1968.
- [4] N. Bloembergen. *Physica*, 16, 95, 1950.
- [5] R. G. Shulman. *Phys. Rev.*, 121, 125, 1961.
- [6] G. I. Wong, O. M. Stassudd, D. R. Jonston. *J. Chem. Phys.*, 39, 786, 1963.
- [7] J. H. Van Vleck. *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, New York, 1932.