Министерство образования и науки Российской Федерации
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Направление: 03.03.03 – Радиофизика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(Бакалаврская работа)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА УРОВНЕЙ, ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ИОНА Pr^{3+} В КРИСТАЛЛЕ $PrCu_3Ru_4O_{12}$

Работа завершена:
"___"_____ 2016 г. _____ (Е.А.Архипова)

Работа допущена к защите:
Научный руководитель
д.ф.-м.н., профессор
"___"_____ 2016 г. _____ (М.В.Еремин)

Заведующий кафедрой
д.ф.-м.н., профессор
"___"_____ 2016 г. _____ (М.С.Тагиров)

Казань – 2016

Оглавление

Введение 3

Глава 1. Оператор кристаллического поля 4

1.1 Вид оператора кристаллического поля 4

1.2 Диагонализация оператора кристаллического поля. Уровни энергии и волновые функции 9

Глава 2. Расчет температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости 18

2.1 Общее выражение для магнитной восприимчивости 18

2.2 Общее выражение для удельной теплоемкости 23

2.3 Результаты численного расчета 26

Заключение 30

Список использованной литературы: 31

Введение

Кристаллы типа перовскита ($CaTiO_3$), названные так в честь русского государственного деятеля и коллекционера минералов Л. А. Перовского, нашли широкое применение в науке и технике. Обычно они характеризуются общей формулой (ABX_3). В такой структуре катионы A и B соединены анионом X, которым в большинстве случаев является кислород, но так же может быть азот или какой-то галоген.

Путем внесения соответствующих изменений в ту или иную подрешетку можно изменить свойства кристалла. Например, $BaTiO_3$ имеет высокую диэлектрическую проницаемость, а перовскитоподобные соединения Ba-La-Cu-O и Y-Ba-Cu-O являются высокотемпературными сверхпроводниками. В этой связи исследования недавно синтезированного нового перовскитоподобного соединения $PrCu_3Ru_4O_{12}$ [1] представляются актуальной задачей.

Цель данной работы: рассчитать энергетическую схему уровней основного терма иона Pr^{3+} и построить графики температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости, обусловленной ионом Pr^{3+}. Добившись согласия с имеющимися экспериментальными данными, можно будет сделать вывод том, что рассчитанная схема уровней построена достаточно разумно (по крайней мере, в качестве начального приближения).

Конкретно, были поставлены следующие **задачи**:

-Определить вид оператора кристаллического поля, действующего на основной терм иона Pr^{3+} ($^3H_4$) в кристалле $PrCu_3Ru_4O_{12}$, рассчитать схему расщеплений и определить вид волновых функций.

- Рассчитать температурные зависимости магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости с учетом обменного молекулярного поля и сопоставить результаты расчетов с экспериментальными данными.

Глава 1. Оператор кристаллического поля

1.1 Вид оператора кристаллического поля

Под кристаллическим полем понимают поле, действующее на пробную частицу, находящуюся внутри вещества. В качестве таких частиц в нашем случае выступают электроны 4f- оболочки иона Pr^{3+}.

Гамильтониан взаимодействия электронов с кристаллическим полем представляется в виде:

$$H_{кр} = \sum_{k,q} B_q^{(k)} C_q^{(k)} , \qquad (1.1.1)$$

где величины $C_q^{(k)}$ - операторы, действующие на состояния незаполненной электронной оболочки.

Параметры кристаллического поля $B_q^{(k)}$ характеризуют энергию взаимодействия магнитного иона и окружающих его лигандов. В модели независимых связей металл-лиганд (модель суперпозиции) параметры кристаллического поля записываются следующим образом:

$$B_q^{(k)} = \sum_j a^{(k)}\left(R_j\right)(-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_j \varphi_j), \qquad (1.1.2)$$

где $a^{(k)}\left(R_j\right)$ так называемые внутренние (intrinsic) параметры кристаллического поля. В общем случае суммирование предполагается по всем ионам решетки, окружающим данный ион (Pr^{3+}).

В модели точечных зарядов для ионов решетки:

$$a_{p,ch}^{(k)}(R_j) = -\frac{Z_j e^2}{R_j^{k+1}} \left\langle r^k \right\rangle_l \qquad (1.1.3)$$

В данной работе она будет привлекаться только для оценки знаков параметров кристаллического поля. Величины $a^{(4)}(R_j)$ и $a^{(6)}(R_j)$ подбираются так чтобы получить согласие с экспериментальными данными.

Для того чтобы найти выражение оператора кристаллического поля необходимо вычислить параметры $B_q^{(k)}$.

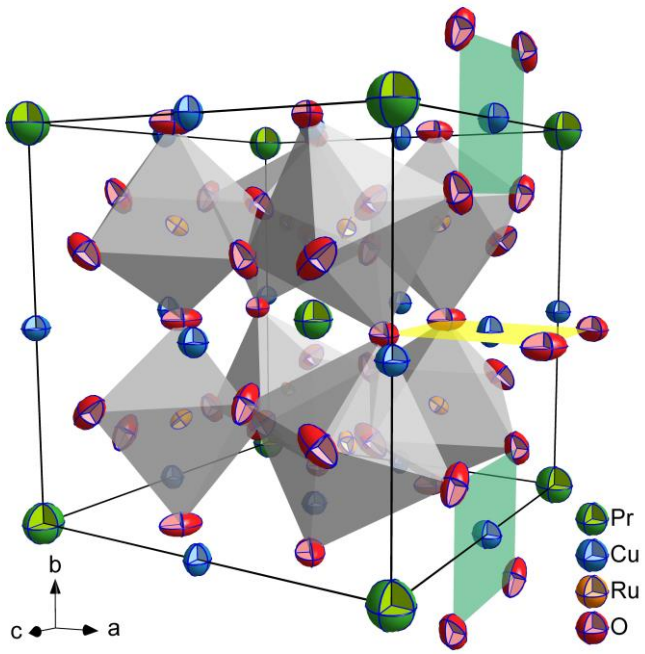


Рисунок 1 – Элементарная ячейка $PrCu_3Ru_4O_{12}$.

Как видно из рисунка 1 [2, 3, 4, 5], в кристалле $PrCu_3Ru_4O_{12}$ ион Pr^{3+} окружает 12 ионов кислорода (слегка искаженный икосаэдр). Координаты ионов кислорода приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Координаты икосаэдрического окружения ближайших к иону Pr^{3+} ионов кислорода.

x	y	z
±a	±b	0
0	±a	±b
±b	0	±a

Значения a и b в таблице (1) принимают следующие значения при температуре T=292 K:

$$a = 0{,}17315 \text{ нм}$$
$$b = 0{,}30535 \text{ нм}$$

В данном случае соотношение b/a равно 1,7658, в то время как для идеального икосаэдра оно равно 1,618.

Параметры кристаллического поля для икосаэдрического окружения:

$$B_0^{(4)} = \sum_{j=1}^{12} a^{(4)}(R_O) C_0^{(4)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} = \sum_{j=1}^{12} a^{(4)}(R_O) \frac{1}{8}\left[35Cos^4\theta - 30Cos^2\theta + 3\right] =$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(4)}(R_O) \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{R^4}\left[35z^4 - 30z^2R^2 + 3R^4\right]$$
$$B_4^{(4)} = \sum_{j=1}^{12} a^{(4)}(R_O) C_{-4}^{(4)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} = \sum_{j=1}^{12} a^{(4)}(R_O) \frac{1}{8}\sqrt{\frac{25}{2}} Sin^4\theta e^{-4\varphi} =$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(4)}(R_O) \frac{1}{8}\sqrt{\frac{25}{2}} \frac{1}{R^4}(x - iy)^4 = \sum_{j=1}^{12} a^{(4)}(R_O) \frac{1}{8}\sqrt{\frac{25}{2}} \cdot \frac{1}{R^4}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$$
$$B_0^{(6)} = \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) C_0^{(6)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} =$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{1}{16}\left[231Cos^6\theta - 315Cos^4\theta + 105Cos^2\theta - 5\right] =$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{1}{16} \cdot \frac{1}{R^6}\left[231z^6 - 315z^4R^2 + 105z^2R^4 - 5R^6\right]$$
$$B_2^{(6)} = \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) C_{-2}^{(6)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} = \qquad (1.1.4)$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{\sqrt{105}}{32}\left[33Cos^4\theta - 18Cos^2\theta + 1\right] Sin^2\theta e^{-2i\varphi} =$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{\sqrt{105}}{32} \cdot \frac{1}{R^6}\left[33z^4 - 18z^2R^2 + R^4\right]\left[x^2 - y^2\right]$$
$$B_4^{(6)} = \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) C_{-4}^{(6)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} = \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{3}{16}\sqrt{\frac{7}{2}}\left[11Cos^2\theta - 1\right] Sin^4\theta e^{-4i\varphi} =$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{3}{16}\sqrt{\frac{7}{2}} \cdot \frac{1}{R^6}\left[11z^2 - R^2\right]\left[x^4 + y^4 - 6x^2y^2\right]$$
$$B_6^{(6)} = \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) C_{-6}^{(6)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} = \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{\sqrt{3 \cdot 7 \cdot 11}}{32} Sin^6\theta e^{-6i\varphi} =$$
$$= \sum_{j=1}^{12} a^{(6)}(R_O) \frac{\sqrt{3 \cdot 7 \cdot 11}}{32} \cdot \frac{1}{R^6}\left[x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6\right]$$

Отметим, что в параметрах кристаллического поля (1.1.4) индекс j у декартовых координат ионов окружения для краткости опущен.

Для перехода к реальным координатам необходимо воспользоваться преобразованиями:

$$Cos\theta = \frac{z}{R}$$
$$Sin\theta \cdot e^{-i\varphi} = \frac{x - iy}{R} \qquad (1.1.5)$$

С использованием таблицы 1 осуществляем суммирование по позициям кислородов и получаем значения параметров кристаллического поля для икосаэдрического окружения:

$$B_0^{(4)} = a^{(4)}(R_O)\frac{7}{(a^2+b^2)^2}(a^4+b^4-3a^2b^2)$$
$$B_4^{(4)} = a^{(4)}(R_O)\frac{1}{(a^2+b^2)^2}\sqrt{\frac{35}{2}}(a^4+b^4-3a^2b^2) = \sqrt{\frac{5}{14}}B_0^{(4)}$$
$$B_0^{(6)} = a^{(6)}(R_O)\frac{3}{4\cdot(a^2+b^2)^3}(2a^6-15a^2b^4-15a^4b^2+2b^6)$$
$$B_2^{(6)} = a^{(6)}(R_O)\frac{\sqrt{105}}{8\cdot(a^2+b^2)^3}\cdot 33a^2b^2(a^2-b^2) \qquad (1.1.6)$$
$$B_4^{(6)} = -a^{(6)}(R_O)\frac{3}{4\cdot(a^2+b^2)^3}\sqrt{\frac{7}{2}}(2a^6-15a^2b^4-15a^4b^2+2b^6) = -\sqrt{\frac{7}{2}}B_0^{(6)}$$
$$B_6^{(6)} = a^{(6)}(R_O)\frac{\sqrt{3\cdot 7\cdot 11}}{8\cdot(a^2+b^2)^3}a^2b^2(b^2-a^2) = -\sqrt{\frac{5}{11}}B_2^{(6)}$$

Во второй координационной сфере около ионов празеодима находятся ионы рутения. Они образуют собой куб вокруг празеодима. Координаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Координаты кубического окружения ближайших к иону Pr^{3+} ионов рутения.

x	y	z
±c	±c	±c
±c	±c	±c

Параметры $B_q^{(k)}$ для кубического окружения:

$$
\begin{aligned}
&B_0^{(4)} = \sum_{j=1}^{8} a^{(4)}(R_{Ru}) C_0^{(4)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} = \\
&= \sum_{j=1}^{8} a^{(4)}(R_{Ru}) \frac{1}{8}\left[35Cos^4\theta - 30Cos^2\theta + 3\right] = -\frac{28}{9} a^{(4)}(R_{Ru}) \\
&B_4^{(4)} = \sum_{j=1}^{8} a^{(4)}(R_{Ru}) C_0^{(4)}\left\{\theta_j, \varphi_j\right\} = \sum_{j=1}^{8} a^{(4)}(R_{Ru}) \frac{1}{8}\sqrt{\frac{25}{2}} Sin^4\theta e^{-4\varphi} = \\
&= -\frac{4}{9}\sqrt{\frac{35}{2}} a^{(4)}(R_{Ru})
\end{aligned}
\tag{1.1.7}
$$

Суммарные выражения для параметров кристаллического поля от ионов кислорода и рутения, окружающих празеодим, имеют вид:

$$
\begin{aligned}
&B_0^{(4)} = a^{(4)}(R_O) \frac{7}{(a^2+b^2)^2}(a^4 + b^4 - 3a^2b^2) - \frac{28}{9} a^{(4)}(R_{Ru}) \\
&B_4^{(4)} = \sqrt{\frac{5}{14}} B_0^{(4)} \\
&B_0^{(6)} = a^{(6)}(R_O) \frac{3}{4\cdot(a^2+b^2)^3}(2a^6 - 15a^2b^4 - 15a^4b^2 + 2b^6) \\
&B_2^{(6)} = a^{(6)}(R_O) \frac{\sqrt{105}}{8\cdot(a^2+b^2)^3} \cdot 33a^2b^2(a^2 - b^2) \\
&B_4^{(6)} = -\sqrt{\frac{7}{2}} B_0^{(6)} \\
&B_6^{(6)} = -\sqrt{\frac{5}{11}} B_2^{(6)}
\end{aligned}
\tag{1.1.8}
$$

Оператор кристаллического поля для дальнейших расчетов удобно представить как сумму двух слагаемых:

$$H_{кр} = H_1 + H_2, \qquad (1.1.9)$$

где:

$$H_1 = B_0^{(4)}\left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}}(C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)})\right] + B_0^{(6)}\left[C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}}(C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)})\right], \qquad (1.1.10)$$

$$H_2 = B_2^{(6)}\left[C_2^{(6)} + C_{-2}^{(6)} - \sqrt{\frac{5}{11}}(C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)})\right]. \qquad (1.1.11)$$

Первое слагаемое (1.1.10) имеет такой же вид, как для точечных групп симметрии O_h и T_d [6]. В нашем случае имеется второе слагаемое (1.1.11), т.к. точечная группа симметрии позиций ионов празеодима в кристалле не O_h или T_d, а T_h. То есть в этом отношении кристалл представляет особый интерес.

1.2 Диагонализация оператора кристаллического поля. Уровни энергии и волновые функции

Для того чтобы найти действие кристаллического поля на энергетические уровни парамагнитных ионов, сначала необходимо вычислить матричные элементы оператора энергии $H_{кр}$ в базисе состояний Pr^{3+} ($^3H_4$).

Редкоземельный ион Pr^{3+} имеет электронную оболочку $4f^2$. Орбитальный момент отдельного электрона l=3. Основной терм этого иона - $^3H_4$. Это значит, что полный орбитальный момент атома L=5, полный спиновый момент S=1, а полный момент количества движения для данного терма J=3.

Согласно теореме Вигнера-Эккарта матричный элемент $\left\langle lm_l \middle| C_q^{(k)} \middle| l'm_l' \right\rangle$ любого оператора $C_q^{(k)}$, вычисляемый на волновых функциях $\left| lm_l \right\rangle$ и $\left| l'm_l' \right\rangle$, пропорционален 3j-символу и может быть представлен в виде:

$$\left\langle lm_l \middle| C_q^{(k)} \middle| l'm_l' \right\rangle = (-1)^{l-m_l} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m_l & q & m_l' \end{pmatrix} \left\langle l \middle\| C_q^{(k)} \middle\| l' \right\rangle, \qquad (1.2.1)$$

где коэффициент пропорциональности $\left\langle l \middle\| C_q^{(k)} \middle\| l' \right\rangle$ называется приведенным матричным элементом, который можно вычислить по формуле:

$$\left\langle l \middle\| C^{(k)} \middle\| l' \right\rangle = (-1)^l \left(2l+1\right) \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (1.2.2)$$

Для того чтобы найти приведенные матричные элементы, необходимо с одной стороны записать выражение для элемента оператора, пользуясь теоремой Вигнера-Эккарта, а с другой - расписать непосредственно через слэтеровские детерминанты для самого простого случая [7, 8].

При нахождении приведенного матричного элемента оператора $C_0^{(4)}$ с одной стороны:

$$\left\langle L=5, M_L=5 \middle| C_0^{(4)} \middle| L'=5, M_L{}'=5 \right\rangle = \begin{pmatrix} 5 & 4 & 5 \\ -5 & 0 & 5 \end{pmatrix} \left\langle L=5 \middle\| C^{(4)} \middle\| L'=5 \right\rangle \qquad (1.2.3)$$

А с другой стороны:

$$\begin{aligned}
&\left\langle L=5, M_L=5\left|C_0^{(4)}\right|L'=5, M_L'=5\right\rangle=\left\langle\begin{Bmatrix}+ & + \\ 3 & 2\end{Bmatrix}\left|C_0^{(4)}\right|\begin{Bmatrix}+ & + \\ 3 & 2\end{Bmatrix}\right\rangle= \\
&=\left\langle\begin{Bmatrix}+ \\ 3\end{Bmatrix}\left|C_0^{(4)}\right|\begin{Bmatrix}+ \\ 3\end{Bmatrix}\right\rangle+\left\langle\begin{Bmatrix}+ \\ 2\end{Bmatrix}\left|C_0^{(4)}\right|\begin{Bmatrix}+ \\ 2\end{Bmatrix}\right\rangle=\left\langle 3\left|C_0^{(4)}\right|3\right\rangle+\left\langle 2\left|C_0^{(4)}\right|2\right\rangle= \\
&=\begin{pmatrix}3 & 4 & 3 \\ -3 & 0 & 3\end{pmatrix}\left\langle l=3\left\|C^{(k)}\right\|l'=3\right\rangle+\begin{pmatrix}3 & 4 & 3 \\ -2 & 0 & 2\end{pmatrix}\left\langle l=3\left\|C^{(k)}\right\|l'=3\right\rangle= \\
&=\frac{1}{11}-\frac{7}{3\cdot 11}
\end{aligned} \tag{1.2.4}$$

Из сравнения (1.2.3) и (1.2.4), находим:

$$\left\langle L=5\left\|C^{(4)}\right\|L'=5\right\rangle=-\sqrt{\frac{8\cdot 13}{9\cdot 11}} \tag{1.2.5}$$

Аналогичным образом был найден приведенный матричный элемент оператора $C^{(6)}$:

$$\left\langle L=5\left\|C^{(6)}\right\|L'=5\right\rangle=\frac{10}{3}\cdot\sqrt{\frac{5\cdot 17}{3\cdot 11\cdot 13}}. \tag{1.2.6}$$

Для перехода от функции $\left|SL\right\rangle$ к функции $\left|SLJ\right\rangle$, а затем и к $\left|SLJM_J\right\rangle$, необходимо воспользоваться формулами расчета матричных элементов для f^n-конфигураций:

$$\left\langle f^n\ SLJ\left\|C^{(k)}\right\|f^n SLJ\ \right\rangle=(-1)^{L+S+J+k}(2J+1)\begin{Bmatrix}J & k & J \\ L & S & L\end{Bmatrix}\left\langle f^n\ SL\left\|C^{(k)}\right\|f^n SL\right\rangle, \tag{1.2.7}$$

$$\left\langle f^n\ SLJM_J \middle| C_q^{(k)} \middle| f^n\ SLJM'_J \right\rangle =$$
$$= (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M_J & q & M_J \end{pmatrix} \left\langle f^n\ SLJ \middle\| C^{(k)} \middle\| f^n SLJ \right\rangle, \qquad (1.2.8)$$

где $\begin{Bmatrix} J & k & J \\ L & S & L \end{Bmatrix}$ - обозначение 6j-символа.

С помощью формулы (1.2.6) было получено:

$$\left\langle L=5, J=4 \middle| C^{(4)} \middle| L=5, J=4 \right\rangle = -\frac{2}{11} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 7 \cdot 13}{11}},$$
$$\left\langle L=5, J=4 \middle| C^{(6)} \middle| L=5, J=4 \right\rangle = \frac{17}{3 \cdot 11} \cdot \sqrt{\frac{5}{11 \cdot 13}}. \qquad (1.2.9)$$

Результаты расчета по формулам (1.2.7) и (1.2.1) приведены в таблицах 3 и 4, которые имеют смысл 2 блоков матрицы оператора $H_{кр}$. Эти матрицы диаганализуются порознь.

Таблица 3 – Матричные элементы оператора кристаллического поля $H_{кр}$ для четных M_J.

	4	2	0	-2	-4
4	$-14b_0^{(4)} + 4b_0^{(6)}$	$4\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$-\sqrt{70}(b_0^{(4)} + 6b_0^{(6)})$	$-4\sqrt{15}b_2^{(6)}$	0
2	$4\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$11b_0^{(4)} + 22b_0^{(6)}$	0	$-15b_0^{(4)} + 42b_0^{(6)}$	$-4\sqrt{15}b_2^{(6)}$
0	$-\sqrt{70}(b_0^{(4)} + 6b_0^{(6)})$	0	$-18b_0^{(4)} + 20b_0^{(6)}$	0	$-\sqrt{70}(b_0^{(4)} + 6b_0^{(6)})$
-2	$-4\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$-15b_0^{(4)} + 42b_0^{(6)}$	0	$11b_0^{(4)} + 22b_0^{(6)}$	$4\sqrt{15}b_2^{(6)}$
-4	0	$-4\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$-\sqrt{70}(b_0^{(4)} + 6b_0^{(6)})$	$4\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$-14b_0^{(4)} + 4b_0^{(6)}$

Таблица 4 – Матричные элементы оператора кристаллического поля $H_{кр}$ для нечетных M_J.

	3	1	-1	-3
3	$21b_0^{(4)} - 17b_0^{(6)}$	$-6\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$-5\sqrt{7}b_0^{(4)} + 3\sqrt{7}b_0^{(6)}$	$-2\sqrt{105}b_2^{(6)}$
1	$-6\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$-9b_0^{(4)} + b_0^{(6)}$	$2\sqrt{105}b_2^{(6)}$	$-5\sqrt{7}b_0^{(4)} + 3\sqrt{7}b_0^{(6)}$
-1	$-5\sqrt{7}b_0^{(4)} + 3\sqrt{7}b_0^{(6)}$	$2\sqrt{105}b_2^{(6)}$	$-9b_0^{(4)} + b_0^{(6)}$	$-6\sqrt{15}b_2^{(6)}$
-3	$-2\sqrt{105}b_2^{(6)}$	$-5\sqrt{7}b_0^{(4)} + 3\sqrt{7}b_0^{(6)}$	$-6\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$21b_0^{(4)} - 17b_0^{(6)}$

В обеих таблицах используются следующие обозначения:

$$b_0^{(4)} = \frac{2}{3 \cdot 11^2} B_0^{(4)},$$
$$b_0^{(6)} = \frac{4 \cdot 17}{9 \cdot 11^2 \cdot 13} B_0^{(6)}, \qquad (1.2.10)$$
$$b_2^{(6)} = \frac{4 \cdot 17}{9 \cdot 11^2 \cdot 13} B_2^{(6)}.$$

Отметим, что в случае правильно икосаэдра выполняется соотношение:

$$p = \frac{B_0^{(6)}}{B_2^{(6)}} = \frac{\sqrt{21}}{2} \ . \qquad (1.2.11)$$

Так как искажения икосаэдра малы в первом приближении ниже мы будем использовать это соотношение для сокращения числа параметров.

Для диагонализации оператора кристаллического поля будет удобно воспользоваться таблицей линейных комбинаций состояний $\left|JM_J\right\rangle$, преобразующихся по неприводимым представлениям кубической группы при J=4 [9]:

$$\Gamma 1\left\{\frac{1}{\sqrt{24}}\left[\sqrt{14}\left|0\right\rangle+\sqrt{5}\left|4\right\rangle+\sqrt{5}\left|-4\right\rangle\right]\right.$$

$$\Gamma 3\begin{cases}\theta=\dfrac{1}{\sqrt{24}}\left[-\sqrt{10}\left|0\right\rangle+\sqrt{7}\left|4\right\rangle+\sqrt{7}\left|-4\right\rangle\right]\\ \varepsilon=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|2\right\rangle+\left|-2\right\rangle\right]\end{cases}$$

$$\Gamma 4\begin{cases}\left|\tilde{1}\right\rangle=-\dfrac{1}{\sqrt{8}}\left[\left|-3\right\rangle+\sqrt{7}\left|1\right\rangle\right]\\ \left|\tilde{0}\right\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|4\right\rangle-\left|-4\right\rangle\right]\\ \left|-\tilde{1}\right\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{8}}\left[\left|3\right\rangle+\sqrt{7}\left|-1\right\rangle\right]\end{cases} \tag{1.2.12}$$

$$\Gamma 5\begin{cases}\left|\tilde{1}\right\rangle=-\dfrac{1}{\sqrt{8}}\left[\sqrt{7}\left|3\right\rangle-\left|-1\right\rangle\right]\\ \left|\tilde{0}\right\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|2\right\rangle-\left|-2\right\rangle\right]\\ \left|-\tilde{1}\right\rangle=-\dfrac{1}{\sqrt{8}}\left[\sqrt{7}\left|-3\right\rangle-\left|1\right\rangle\right]\end{cases}$$

Таблица 5 – Матричные элементы оператора кристаллического поля в базисе состояний $\left|\Gamma,\mu\right\rangle$.

	$\left\|\Gamma 1\right\rangle$	$\left\|\Gamma 3,\theta\right\rangle$, $\left\|\Gamma 3,\varepsilon\right\rangle$	$\left\|\Gamma 4,\tilde{1}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 4,\tilde{0}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 4,-\tilde{1}\right\rangle$	$\left\|\Gamma 5,\tilde{1}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 5,\tilde{0}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 5,-\tilde{1}\right\rangle$
$\left\|\Gamma 1\right\rangle$	$-28b_0^{(4)}-80b_0^{(6)}$	0	0	0
$\left\|\Gamma 3,\theta\right\rangle$, $\left\|\Gamma 3,\varepsilon\right\rangle$	0	$-4b_0^{(4)}+64b_0^{(6)}$	0	0
$\left\|\Gamma 4,\tilde{1}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 4,\tilde{0}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 4,-\tilde{1}\right\rangle$	0	0	$-14b_0^{(4)}+4b_0^{(6)}$	$8\sqrt{15}b_2^{(6)}$
$\left\|\Gamma 5,\tilde{1}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 5,\tilde{0}\right\rangle$, $\left\|\Gamma 5,-\tilde{1}\right\rangle$	0	0	$8\sqrt{15}b_2^{(6)}$	$-26b_0^{(4)}-20b_0^{(6)}$

Таблица 6 – Вид секулярного уравнения.

$$\begin{vmatrix} -28b_0^{(4)}-80b_0^{(6)}-\varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4b_0^{(4)}+64b_0^{(6)}-\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -14b_0^{(4)}+4b_0^{(6)}-\varepsilon & 8\sqrt{15}b_2^{(6)} \\ 0 & 0 & 8\sqrt{15}b_2^{(6)} & -26b_0^{(4)}-20b_0^{(6)}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Отсюда находим энергии штарковских подуровней:

$$\text{Синглет: } \left\{ \varepsilon_s = -28b_0^{(4)} - 80b_0^{(6)} \right.$$

$$\text{Дублет: } \left\{ \varepsilon_d = -4b_0^{(4)} + 64b_0^{(6)} \right.$$

$$\text{Триплет 1: } \left\{ \varepsilon_{t1} = 6b_0^{(4)} - 8b_0^{(6)} - \sqrt{(20b_0^{(4)} + 12b_0^{(6)})^2 + 64 \cdot 15(b_2^{(6)})^2} \right.$$

$$\text{Триплет 2: } \left\{ \varepsilon_{t2} = 6b_0^{(4)} - 8b_0^{(6)} + \sqrt{(20b_0^{(4)} + 12b_0^{(6)})^2 + 64 \cdot 15(b_2^{(6)})^2} \right.$$

Так как исходя из модели точечных зарядов величины $b_0^{(4)}$ и $b_0^{(6)}$ предполагаются быть положительными, то основным состоянием должен быть триплет с энергией ε_{t1}. Волновые функции нижнего триплета в таком случае имеют вид:

$$\begin{aligned}
|t_1,1\rangle &= C_1\sqrt{\frac{1}{8}}\left[\sqrt{7}|3\rangle - |-1\rangle\right] - C_2\sqrt{\frac{1}{8}}\left[|-3\rangle + \sqrt{7}|1\rangle\right] \\
|t_1,0\rangle &= C_1\sqrt{\frac{1}{2}}\left[|2\rangle - |-2\rangle\right] + C_2\sqrt{\frac{1}{2}}\left[|4\rangle - |-4\rangle\right] \\
|t_1,-1\rangle &= -C_1\sqrt{\frac{1}{8}}\left[\sqrt{7}|-3\rangle - |1\rangle\right] + C_2\sqrt{\frac{1}{8}}\left[|3\rangle + \sqrt{7}|-1\rangle\right]
\end{aligned} \tag{1.2.13}$$

Причем коэффициенты C_1 и C_2 связаны соотношением:

$$C_1 = \alpha \cdot C_2, \tag{1.2.14}$$

где:

$$\alpha = \frac{-2\sqrt{15}b_{62}}{10b_{40} - 3b_{60} + \sqrt{(10b_{40} - 3b_{60})^2 + 60(b_{62})^2}}. \tag{1.2.15}$$

Волновые функции возбужденного триплета с энергией ε_{t2} будут выглядеть так:

$$
\begin{aligned}
|t_2,1\rangle &= C_2\sqrt{\frac{1}{8}}\left[\sqrt{7}|3\rangle - |-1\rangle\right] + C_1\sqrt{\frac{1}{8}}\left[|-3\rangle + \sqrt{7}|1\rangle\right] \\
|t_2,0\rangle &= C_2\sqrt{\frac{1}{2}}\left[|2\rangle - |-2\rangle\right] - C_1\sqrt{\frac{1}{2}}\left[|4\rangle - |-4\rangle\right] \\
|t_2,-1\rangle &= -C_2\sqrt{\frac{1}{8}}\left[\sqrt{7}|-3\rangle - |1\rangle\right] - C_1\sqrt{\frac{1}{8}}\left[|3\rangle + \sqrt{7}|-1\rangle\right]
\end{aligned}
\tag{1.2.16}
$$

Коэффициенты C_1 и C_2 связаны таким же образом, но:

$$
\alpha = \frac{-2\sqrt{15}b_{62}}{10b_{40} - 3b_{60} - \sqrt{(10b_{40} - 3b_{60})^2 + 60(b_{62})^2}}\,. \tag{1.2.17}
$$

Волновые функции синглета и дублета:

$$
\begin{aligned}
|t_d,\theta\rangle &= \sqrt{\frac{1}{24}}\left[-\sqrt{10}|0\rangle + \sqrt{7}\left(|4\rangle + |-4\rangle\right)\right] \\
|t_d,\varepsilon\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}\left[|2\rangle + |-2\rangle\right] \\
|t_s\rangle &= \sqrt{\frac{1}{24}}\left[\sqrt{14}|0\rangle + \sqrt{5}\left(|4\rangle + |-4\rangle\right)\right]
\end{aligned}
\tag{1.2.18}
$$

Глава 2. Расчет температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости

2.1 Общее выражение для магнитной восприимчивости

Существуют такие вещества, которые отличаются от остальных тем, что даже при нулевом внешнем магнитном поле обладают конечной намагниченностью. Наличие у вещества спонтанного магнитного момента означает, что электронные спины и магнитные моменты ориентированы в веществе определенным образом.

Предполагается, что в веществах такого типа существует некоторое взаимодействие, которое «располагает» магнитные моменты. Например, если существующие в кристалле взаимодействия стремятся расположить магнитные моменты параллельно друг другу, то этот кристалл является ферромагнетиком. Если же магнитные моменты при нулевом магнитном поле в кристалле выстраиваются антипараллельно друг другу, то это – антиферромагнетик.

Для того чтобы объяснить наличие намагниченности в отсутствие внешнего поля, вводится понятие некоторого эффективного поля, которое ориентирует магнитные моменты, - молекулярного поля Вейса (обменного поля). Стоит отметить, что такому ориентирующему эффекту противостоит дезориентирующее влияние теплового возбуждения: при повышении температуры наступает момент, когда тепловое движение разрушает спиновое упорядочение. [10]

Поскольку обычное выражение Кюри-Вейса для магнитной восприимчивости $\chi_{CW} = \dfrac{C}{T - T_C}$ не учитывает расщепление кристаллического поля и обменный вклад (вклад Ван Флека), для объяснения экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости, была принята попытка вычисления магнитной восприимчивости с учетом молекулярного поля Вейса.

Оператор кристаллического поля с учетом обменного поля:

$$H = H_{кр} + H_{co} - \mu_B \Lambda (JB) + \sum_l I_{0l} (J_o J_l), \qquad (2.1.1)$$

второе слагаемое в котором – оператор спин-орбитального взаимодействия, третье слагаемое описывает эффект Зеемана, а четвертое – обменное взаимодействие. Величина I_{0l} - обменный параметр между ионом Pr^{3+} и окружающими его ионами, а Λ - так называемый фактор Ланде. Он высчитывается по формуле:

$$\Lambda = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \qquad (2.1.2)$$

Учитывая второй порядок теории возмущений, энергия основного состояния $|i\rangle$ в магнитном поле, направленном вдоль оси z, запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} E_i = {} & \varepsilon_i - \mu_B \Lambda \langle i | J_z | i \rangle + I \langle i | J_z | i \rangle \cdot \langle J_z \rangle - (\mu_B \Lambda)^2 \sum_j \frac{\langle i | J_z | j \rangle \langle j | J_z | i \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \cdot \\ & \cdot \left[B_z - \frac{I}{\mu_B \Lambda} \langle J_z \rangle \right]^2 = \varepsilon_i - \mu_B \Lambda \left[1 - \frac{I \chi_{zz}}{(\mu_B \Lambda)^2} \right] \langle i | J_z | i \rangle B_z - \\ & - (\mu_B \Lambda)^2 \sum_j \frac{\langle i | J_z | j \rangle \langle j | J_z | i \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \left[1 - \frac{I \chi_{zz}}{(\mu_B \Lambda)^2} \right]^2 B_z^{\,2} = \\ & = \varepsilon_i - a_i B_z - c_i B_z^{\,2} \end{aligned} \qquad (2.1.3)$$

Суммирование в выражении (2.1.2) идет по возбужденным состояниям.

Для краткости были использованы обозначения:

$$a_i = \mu_B \Lambda \left[1 - \frac{I \chi_{zz}}{(\mu_B \Lambda)^2} \right] \langle i | J_z | i \rangle,$$
$$c_i = (\mu_B \Lambda)^2 \sum_j \frac{\langle i | J_z | j \rangle \langle j | J_z | i \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \left[1 - \frac{I \chi_{zz}}{(\mu_B \Lambda)^2} \right]^2. \tag{2.1.4}$$

Среднее значение свободной энергии вычисляется так:

$$\langle F \rangle = -\theta \cdot \ln \sum_i \exp\left(-\frac{(\varepsilon_i - a_i B - c_i B^2)}{\theta} \right). \tag{2.1.5}$$

Отсюда можно найти значение магнитного момента:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{\sum_i [a_i + 2c_i B] \exp\left(-\frac{(\varepsilon_i - a_i B - c_i B^2)}{\theta} \right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{(\varepsilon_i - a_i B - c_i B^2)}{\theta} \right)} \cong$$
$$\cong \frac{\sum_i [a_i + 2c_i B] \left[1 + \frac{a_i B}{\theta} \right] \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right)}{\sum_i \left[1 + \frac{a_i B}{\theta} \right] \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right)} =$$
$$= \frac{\sum_i [a_i + 2c_i B] \left[1 + \frac{a_i B}{\theta} \right] \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right) + \sum_i \frac{a_i B}{\theta} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right)} = \tag{2.1.6}$$
$$= \frac{1}{Z_0} \left[\sum_i [a_i + 2c_i B] \left[1 + \frac{a_i B}{\theta} \right] \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right) \right] \left[1 - \frac{1}{Z_0} \sum_i \frac{a_i B}{\theta} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right) \right] =$$
$$= \left[1 - \sum_i \frac{a_i B}{\theta} \rho_i \right] \cdot \left[\sum_i [a_i + 2c_i B] \left[1 + \frac{a_i B}{\theta} \right] \rho_i \right],$$

где:

$$Z_0 = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right),$$
$$\rho_i = \frac{1}{Z_0}\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right). \qquad (2.1.7)$$

Разложение получившегося выражение для магнитного момента по степеням поля приводит к следующему виду:

$$M \cong \left[1 - \sum_i \frac{a_i B}{\theta}\rho_i\right] \cdot \sum_i \left[a_i\rho_i + a_i\rho_i\frac{a_i B}{\theta} + 2c_i\rho_i B\right] =$$
$$= \sum_i a_i\rho_i - \sum_i \frac{a_i B}{\theta}\rho_i \sum_i a_i\rho_i + \sum_i \left[a_i\rho_i\frac{a_i B}{\theta} + 2c_i\rho_i B\right] + \ldots \cdot B^2 \qquad (2.1.8)$$

Пользуясь линейным приближением по отношению к B, можно легко найти выражение для восприимчивости:

$$\chi_{zz} = \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = 2\sum_i c_i\rho_i B + \frac{1}{\theta}\sum_i a_i^2\rho_i - \frac{1}{\theta}\sum_i a_i\rho_i \sum_i a_i\rho_i \qquad (2.1.9)$$

Так как в нашем случае $\sum_i a_i\rho_i = 0$, то выражение примет простой вид:

$$\chi_{zz} = \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = 2\sum_i c_i\rho_i + \frac{1}{\theta}\sum_i a_i^2\rho_i \ . \qquad (2.1.10)$$

Параметры, содержащиеся в (2.1.10) в линейном приближении выглядят следующим образом:

$$(a_i)^2 = (\mu_B\Lambda)^2\left[1-\frac{I\chi_{zz}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right]^2\left|\langle i|J_z|i\rangle\right|^2 = (\mu_B\Lambda)^2\left[1-2\frac{I\chi_{zz}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right]\left|\langle i|J_z|i\rangle\right|^2 ,$$

$$c_i = (\mu_B\Lambda)^2\sum_j\frac{\langle i|J_z|j\rangle\langle j|J_z|i\rangle}{\varepsilon_j-\varepsilon_i}\left[1-\frac{I\chi_{zz}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right]^2 = \tag{2.1.11}$$

$$=(\mu_B\Lambda)^2\sum_j\frac{\langle i|J_z|j\rangle\langle j|J_z|i\rangle}{\varepsilon_j-\varepsilon_i}\left[1-2\frac{I\chi_{zz}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right] .$$

В итоге подстановка (2.1.10) в формулу (2.1.9) приводит к выражению:

$$\chi_{zz} = \frac{(\mu_B\Lambda)^2\left[\frac{1}{\theta}\sum_i\left|\langle i|J_z|i\rangle\right|^2\rho_i + 2\sum_i\sum_j\frac{\langle i|J_z|j\rangle\langle j|J_z|i\rangle}{\varepsilon_j-\varepsilon_i}\rho_i\right]}{1+\frac{2I}{\theta}\sum_i\left|\langle i|J_z|i\rangle\right|^2\rho_i + 4I\sum_i\sum_j\frac{\langle i|J_z|j\rangle\langle j|J_z|i\rangle}{\varepsilon_j-\varepsilon_i}\rho_i} \tag{2.1.12}$$

В этом случае выражение для восприимчивости Кюри-Вейса будет выглядеть так:

$$\chi_{cw} = \frac{(\mu_B\Lambda)^2\sum_i\left|\langle i|J_z|i\rangle\right|^2\rho_i}{\theta+2I\sum_i\left|\langle i|J_z|i\rangle\right|^2\rho_i} . \tag{2.1.13}$$

А вклад Ван Флека в магнитную восприимчивость примет следующий вид:

$$\chi_{vv} = 2(\mu_B\Lambda)^2\sum_i\sum_j\frac{\langle i|J_z|j\rangle\langle j|J_z|i\rangle}{\varepsilon_j-\varepsilon_i}\rho_i . \tag{2.1.14}$$

Выходит, полное выражение для магнитной восприимчивости запишется, как сумма (2.1.13) и (2.1.14):

$$\chi = \chi_{cw} + \chi_{vv} \ . \qquad (2.1.15)$$

2.2 Общее выражение для удельной теплоемкости

Поскольку основным состоянием иона Pr^{3+} в кристалле $PrCu_3Ru_4O_{12}$ является триплет с известными нам волновыми функциями (1.2.13), можно найти его расщепление в магнитном поле.

Положим, что внешнее поле направлено вдоль оси z. Тогда оператор взаимодействия с полем (эффект Зеемана) $H_z = -\mu_B \Lambda \hat{J}_Z H$ расщепит основной энергетический уровень следующим образом:

$$\begin{aligned} E_1 &= -\Lambda \mu_B H \hat{J}_Z = -\Lambda \mu_B H \left[\frac{1}{2} |C_1|^2 + \frac{5}{2} |C_2|^2 \right] \\ E_0 &= 0 \\ E_{-1} &= \Lambda \mu_B H \hat{J}_Z = -\Lambda \mu_B H \left[\frac{1}{2} |C_1|^2 + \frac{5}{2} |C_2|^2 \right] \end{aligned} \qquad (2.2.1)$$

где с учетом формулы (2.1.1) фактор Ланде $\Lambda = \frac{4}{5}$.

Наличие обменного взаимодействия $H_{ex} = \sum_l I_{0l} (J_o J_l)$ так же приводит к расщеплению уровней. Чтобы записать этот оператор в более простом виде, будем рассматривать один атом, который имеет некоторое число ближайших соседей. Взаимодействие соседей с центральным атомом характеризуется величиной I'. Для атомов, расположенных на более далеких расстояниях от центрального, эта величина принимается равной нулю. Действие окружающих

атомов на рассматриваемый нами будет характеризоваться средним значением спина J в направлении намагниченности - $\left\langle J_l^z \right\rangle$. В таком случае оператор обменного взаимодействия запишется так:

$$H_{ex} = \sum_l I_{0l}(J_o J_l) = IJ_z, \qquad (2.2.2)$$

где $I = \sum_l I' \left\langle J_l^z \right\rangle$.

Такой оператор действует на нашу систему следующим образом:

$$\begin{aligned} E_1 &= \left\langle \Gamma 1, \tilde{1} \middle| J_Z \middle| \Gamma 1, \tilde{1} \right\rangle I = I \\ E_0 &= \left\langle \Gamma 1, \tilde{0} \middle| J_Z \middle| \Gamma 1, \tilde{0} \right\rangle I = 0 \\ E_{-1} &= \left\langle \Gamma 1, -\tilde{1} \middle| J_Z \middle| \Gamma 1, -\tilde{1} \right\rangle I = -I \end{aligned} \qquad (2.2.3)$$

Положим, что уровень с энергией E_{-1} – самый нижний, тогда его энергию можно принять равной нулю. А расстояние между уровнями положим равными Δ. В таком случае расщепления примут такой вид:

$$\begin{aligned} E_1 &= 2\Delta \\ E_0 &= \Delta \\ E_{-1} &= 0 \end{aligned} \qquad (2.2.4)$$

При учете и магнитного поля, и обменного взаимодействия, значения энергетических уровней будут выглядеть так:

$$\begin{aligned} E_1 &= 2\Delta - \Lambda\mu_B H \hat{J}_Z = 2\Delta - \Lambda\mu_B H \left[\frac{1}{2} |C_1|^2 + \frac{5}{2} |C_2|^2 \right] \\ E_0 &= \Delta \\ E_{-1} &= \Lambda\mu_B H \hat{J}_Z = -\Lambda\mu_B H \left[\frac{1}{2} |C_1|^2 + \frac{5}{2} |C_2|^2 \right] \end{aligned} \qquad (2.2.5)$$

Средняя энергия вычисляется следующим образом:

$$\langle E \rangle = \frac{E_{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{-1}}{k_B \cdot T}\right) + E_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T}\right) + E_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_B \cdot T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{-1}}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.2.6)$$

Удельная теплоемкость выражается через среднюю энергию следующим образом:

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \quad (2.2.7)$$

Иначе можно представить:

$$C_V = \frac{\frac{\partial U}{\partial T} \cdot V \; - \; U \cdot \frac{\partial V}{\partial T}}{V^2}, \quad (2.2.8)$$

где:

$$U = E_{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{-1}}{k_B \cdot T}\right) + E_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T}\right) + E_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_B \cdot T}\right)$$

$$V = \exp\left(-\frac{E_{-1}}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{k_B \cdot T}\right)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{E_{-1}^{\;2}}{k_B \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{-1}}{k_B \cdot T}\right) + \frac{E_0^{\;2}}{k_B \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T}\right) + \frac{E_1^{\;2}}{k_B \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.2.9)$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{E_{-1}}{k_B \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{-1}}{k_B \cdot T}\right) + \frac{E_0}{k_B \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T}\right) + \frac{E_1}{k_B \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_B \cdot T}\right)$$

2.3 Результаты численного расчета

Для более точного сходства экспериментальных [11] и теоретических данных, в выражении составляющей Ван Флека для температурной зависимости магнитной восприимчивости (2.1.14) необходимо учесть нелинейность по полю. В таком случае формула будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
\chi_{vv} &\cong 2(\mu_B\Lambda)^2 \sum_i \sum_j \left[1 - \frac{I\chi_{cw}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right]^2 \frac{\langle i|J_z|j\rangle\langle j|J_z|i\rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}\rho_i = \\
&= \frac{2(\mu_B\Lambda)^2}{Z(t)}\left[1 - \frac{I\chi_{cw}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right]^2 \frac{8}{\varepsilon_d - \varepsilon_{t1}}\left(\mathrm{e}^{\left(-\frac{\varepsilon_{t1}}{k_BT}\right)} - \mathrm{e}^{\left(-\frac{\varepsilon_d}{k_BT}\right)}\right)\left(|C_1|^2 + \frac{7}{3}|C_2|^2\right) + \\
&+ \frac{2(\mu_B\Lambda)^2}{Z(t)}\left[1 - \frac{I\chi_{cw}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right]^2 \frac{1}{\varepsilon_{t2} - \varepsilon_{t1}}\left(\mathrm{e}^{\left(-\frac{\varepsilon_{t1}}{k_BT}\right)} - \mathrm{e}^{\left(-\frac{\varepsilon_{t2}}{k_BT}\right)}\right)\left[3C_1C_2 + \sqrt{7}\left(C_2^{\,2} - C_1^{\,2}\right)\right]^2 + \\
&+ \frac{2(\mu_B\Lambda)^2}{Z(t)}\left[1 - \frac{I\chi_{cw}}{(\mu_B\Lambda)^2}\right]^2 \frac{1}{\varepsilon_s - \varepsilon_{t1}}\left(\mathrm{e}^{\left(-\frac{\varepsilon_s}{k_BT}\right)} - \mathrm{e}^{\left(-\frac{\varepsilon_{t2}}{k_BT}\right)}\right)\frac{40}{3}|C_1|^2
\end{aligned}, \quad (2.3.1)$$

где статистическая сумма выражается следующим образом:

$$Z(t) = 3\exp\left(-\frac{\varepsilon_{t1}}{k_BT}\right) + 3\exp\left(-\frac{\varepsilon_{t2}}{k_BT}\right) + 2\exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{k_BT}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{k_BT}\right) \quad (2.3.2)$$

.

С учетом формулы (2.1.13) и значений энергий штарковских подуровней ε_{t1}, ε_{t2}, ε_s, ε_d, выраженных через параметры $b_0^{(4)}, b_0^{(6)}$, была построена зависимость магнитной восприимчивости от температуры, которая в первом приближении сходится с экспериментальной зависимостью. Они обе предоставлены на рисунке 2. Из сравнения теоретических и экспериментальных данных были найдены параметр обменного взаимодействия I= 3K, значения параметров кристаллического поля $b_0^{(4)} = -1{,}9$ K и $b_0^{(6)} = -0{,}5$ K.

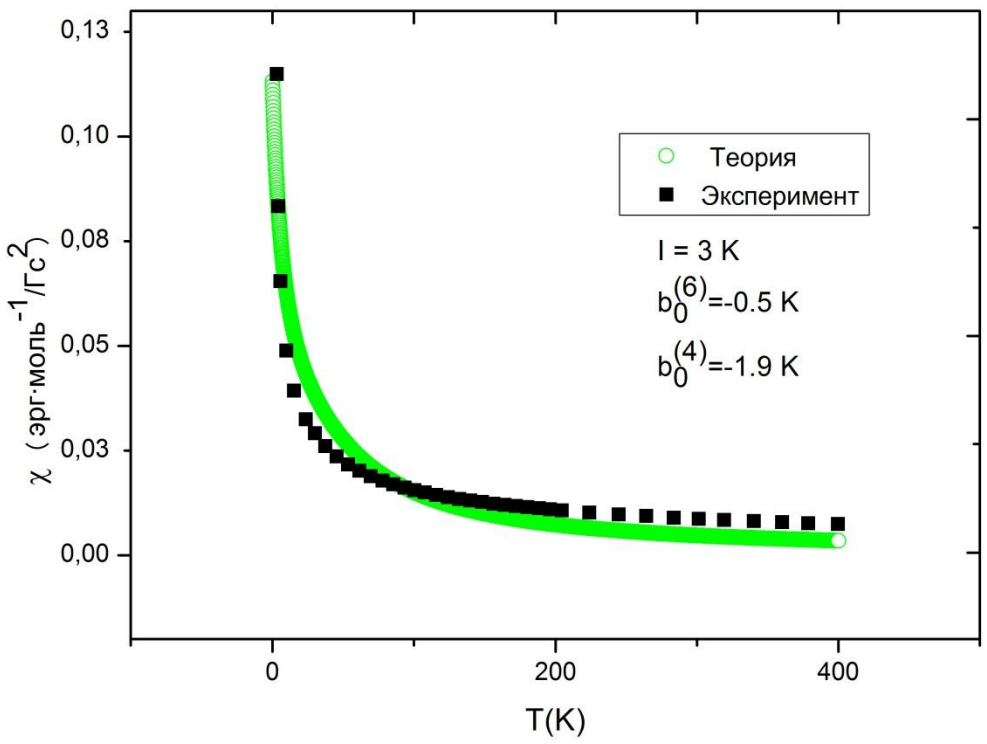
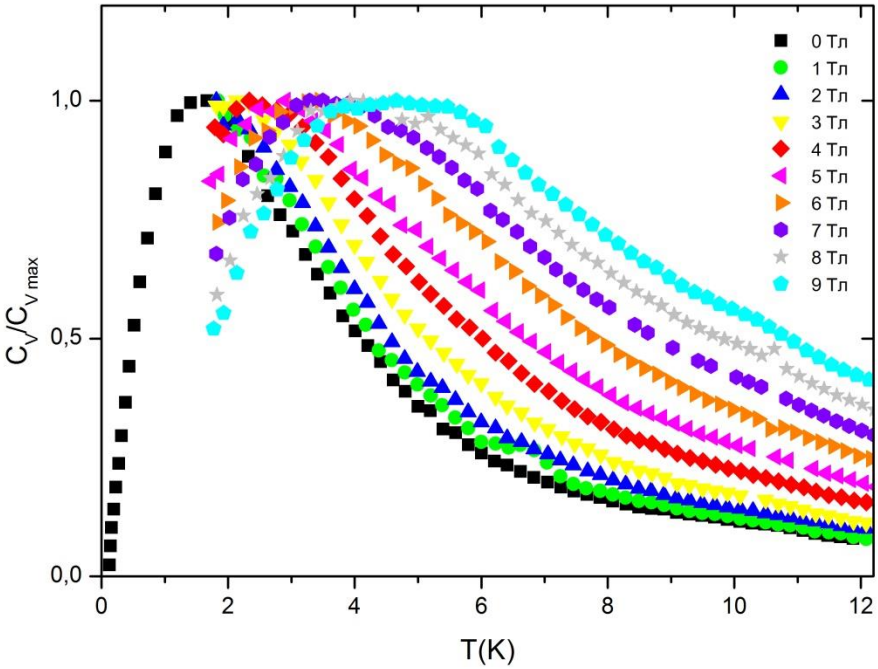


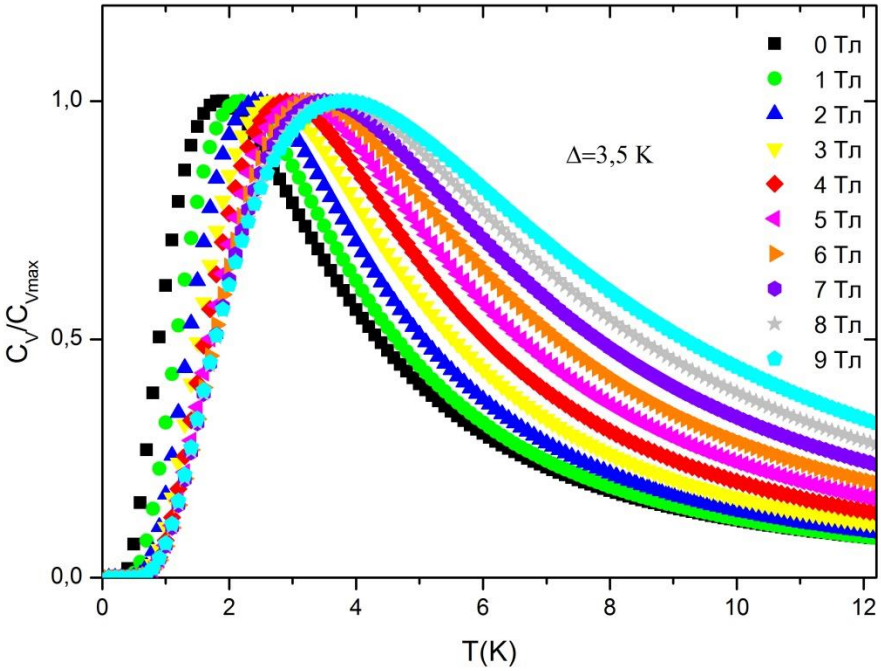
Рисунок 2 – Экспериментальная [11] и теоретическая температурные зависимости магнитной восприимчивости.

Как уже упоминалось выше, с ростом температуры самопроизвольная намагниченность ферромагнетика уменьшается, и он переходит в парамагнитное состояние. Фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик проявляется в виде резкого максимума вблизи температуры Кюри.

В нашем случае пики на зависимостях удельной теплоемкости от температуры сдвигаются в зависимости от значения приложенного поля.



a



b

Рисунок 3 – Отнормированные температурные зависимости удельной теплоемкости при различных значениях приложенных полей: a) экспериментальные [11]; b) теоретические.

Температурные зависимости удельной теплоемкости, построенные с помощью формулы (2.2.8), предоставлены на рисунке 3(b), и подтверждают экспериментальные данные, показанные на рисунке 3(a), хотя бы в первом приближении.

Эти результаты подтверждает корректность предположения о величине параметра молекулярного поля, сделанного при расчете магнитной восприимчивости. Основным взаимодействием между ионами Pr^{3+} является обменное взаимодействие. Возможная роль квадруполь-квадрупольного взаимодействия относительно мала.

Заключение

1. Рассчитана энергетическая схема расщеплений основного терма иона Pr^{3+} под действием кристаллического поля со стороны ионов кислорода и рутения в кристалле $PrCu_3Ru_4O_{12}$. Определен вид волновых функций.

2. Рассчитаны температурные зависимости магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости. Из сопоставлений с экспериментальными данными определен параметр молекулярного поля со стороны спинов меди и рутения.

3. Построены графики удельной теплоемкости, связанные с расщеплениями основного триплета внешнем магнитным полем при различных температурах. Найдено, что результаты расчета соответствуют имеющимся экспериментальным данным.

Список использованной литературы:

1. Riegg, S. Heavy Fermions, Metal-to-Insulator Transition, and Quantum Criticality in $LayCu_3Ru_xTi_{4-x}O_{12}$ / S. Riegg, S. Widmann, A. G¨unther, B. Meir, S. Wehrmeister, S. Sterz, W. Kraetschmer, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, N. B¨uttgen, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl. // European Physical Journal, Special Topics (submitted), – 2015.
2. Labeau, M. Synth`ese et Caract´erisation Cristallographique et Physique d'une S´erie de Compos´es ACu3Ru4O12 de Type Perovskite / M. Labeau, B. Bochu, J. C. Joubert, and J. Chenavas // Journal of Solid State Chemistry, – 1980. – 33:257– p. 261.
3. Long, Y. Temperature-Induced A-B Intersite Charge Transfer in an A-Site-Ordered LaCu3Fe4O12 Perovskite / Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, and Y. Shimakawa // Nature, – 2009. – 458(7234) – p. 60–63.
4. L¨ohneysen, H. Non-Fermi-Liquid Behavior in a Heavy-Fermion Alloy at a Magnetic Instability / H. von L¨ohneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schr¨oder, M. Sieck, and T. Trappmann // Physical Review Letters. – 1994. – 72:3262 – p. 326.
5. Kalvius, G. O. A μSR Study of the Ruthenium Perovskites $ACu_3Ru_4O_{12}$ with A = Ca, Pr, Nd / G. Kalvius, O. Hartmann, A. G¨unther, A. Krimmel, A. Loidl, R. W¨appling, K. Sedlak, and R. Scheuermann // Journal of Physics - Condensed Matter – 2014. – p. 551.
6. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов Т.2 / А. Абрагам, Б. Блини // М.: Мир, – 1973. – с. 350.
7. Леушин, А. Теория оптических спектров. Часть 1 Теория оптических спектров: учебное пособие / А. Леушин // Казань: Издательство КГУ, – 2007. – с. 102.

8. Леушин, А. Теория оптических спектров. Часть 2 Операторная техника: учебное пособие / А. Леушин // Казань: Издательство КГУ, – 2008. – с. 192.
9. Альтшулер, С. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. Альтшулер, Б. Козырев // М: Наука, – 1972. — с. 670.
10. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // М.: Наука, – 1967. – с. 791.
11. Gunther, A. Heavy-fermion like correlations and crystal-field excitations in copper-ruthenates with perovskite-related structure / A. Gunter // Dissertation, – 2015. – p. 187.