

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14-97-154

А.Ю.Музычка

КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ  
В СОЕДИНЕНИЯХ  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  И  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$

Направлено в «Журнал экспериментальной и теоретической физики»

29 - 10

①

1997

## 1. Введение

Определение температуры антиферромагнитного фазового перехода различных соединений ряда  $RCu_2Si_2$ , как резистивным методом [1], так и по статической магнитной восприимчивости [2], показало, что температуры Нееля всех антиферромагнетиков ряда, содержащих редкие земли (РЗ) с ненулевым орбитальным моментом, превышают значения, полученные пересчетом по правилу де Жена. В качестве стартовой точки пересчета использовалось значение  $T_N$  соединения с  $R=Gd$ , чей полный момент имеет только спиновую составляющую. Разница между измеренной и расчетной температурами перехода  $\Delta T_N(R)$  в зависимости от РЗ представлена на рис.1а. Необходимо заметить, что в [1] исследовались только соединения с тяжелыми РЗ (от Gd до Tm), а из данных [2] следовало, что в  $NdCu_2Si_2$  статическая магнитная восприимчивость поликристалла не имеет характерного для антиферромагнитного перехода максимума в районе  $T_N$ . Поэтому вопрос о наличии фазового перехода в соединении с Nd в [2] остался открытым, а в расчете точки на рис.1а для него взята температура, при которой нарушается закон Кюри - Вейса (примерно 10 К).

Систематическое нарушение правила де Жена, которое демонстрирует рис.1а, заставляет предположить существование дополнительного механизма, влияющего на температуру перехода. Авторы [1,2] предложили механизм, обусловленный наличием у “нарушителей” ненулевого орбитального момента. Механизм не может быть реализован только в Gd с его сферическим пространственным распределением электронного заряда и заключается в “выравнивании” квадрупольных моментов редкоземельных ионов (РЗИ) и связанных с ними магнитных моментов, благодаря взаимодействию квадруполь с градиентом КП и друг с другом. Влияние такого механизма тем больше, чем больше квадрупольный момент РЗИ. Величины квадрупольных моментов РЗ различных соединений ряда оценивались в [2] по низкотемпературному значению т.н. магнитоупругой решеточной аномалии  $\epsilon_3$  [3]. В первом приближении теории возмущений

$$\epsilon_3 = \alpha \cdot \alpha' \cdot \langle \hat{O}_2^0 \rangle, \quad (1)$$

следовательно, данные по магнитоупругой решеточной аномалии должны нести прямую информацию о квадрупольном моменте РЗ  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$ . Здесь  $\alpha'$  зависит только от

констант упругой деформации и связи магнитоупругого взаимодействия, а  $\alpha$  - фактор Стевенса.

Экспериментальные значения  $\epsilon_3$ , определенные в [2] для различных  $RCu_2Si_2$ , представлены на рис.1б. Из сравнения рис.1а и б видно, что в случае тяжелых РЗ  $\epsilon_3$  и  $T_N$  сильно коррелируют, что доказывает правильность предположения о “квадрупольном выравнивании”, но только для тяжелых РЗ. Совершенно очевидно, что и Nd, и, в особенности, Pr выпадают из общего ряда. Впервые на это было обращено внимание в работе [4]. В ней убедительно показано, что в  $PrCu_2Si_2$  реализуется общий для всего этого ряда соединений РККУ-обменный механизм, но с аномально высокой константой обменного взаимодействия. Отсюда был сделан вывод, что, возможно, в соединении имеет место аномально высокая по сравнению с тяжелыми РЗ гибридизация  $f$ -электронов и электронов проводимости ( $(k-f)$ -гибридизация). Видимо, что-то похожее можно было бы сказать и про Nd.

В [4] была подмечена еще одна особенность соединения с Pr. Из всех РЗ, представленных на рис.1а и б, Pr имеет наибольший квадрупольный фактор Стевенса  $\alpha$ . С другой стороны, из рис.1б видно, что, несмотря на это, величина решеточной аномалии, пропорциональная этому фактору, в соединении  $PrCu_2Si_2$  имеет одно из самых низких значений в ряду. Выделенность соединения становится еще более очевидной, если разделить экспериментальное значение  $\epsilon_3$  на модуль фактора Стевенса (рис.1в). Причиной этого может являться аномально низкий квадрупольный момент  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle Pr^{3+}$ , реализуемый в этом соединении при  $T \rightarrow 0$ . Авторы [4] предположили, что между квадрупольной аномалией и аномалией  $T_N$  системы Pr-Cu существует связь. Иными словами, в соединении  $PrCu_2Si_2$  реализуется квадрупольный кондо-эффект, который понимался ими как квадрупольный аналог магнитного кондо-эффекта, т.е. как компенсация парамагнитного квадруполя за счет имеющего гибридизационную природу квадрупольного взаимодействия между  $f$ -оболочкой Pr и электронами проводимости. В развитие этой идеи в работе [5] на основании данных по измерению электронной теплоемкости был даже сделан вывод о том, что соединение  $PrCu_2Si_2$  является системой с тяжелыми фермионами (СТФ), поскольку определенное в работе значение константы Зоммерфельда  $\gamma$  равнялось 225 мДж/(моль·К<sup>2</sup>). Нужно заметить, что каких-либо доказательств связи квадрупольной аномалии и аномалии  $T_N$  у авторов упомянутых работ не было.

Если предположения, высказанные в [4,5], недалеко от истины, то соединение  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  представляет уникальный объект, свойства которого не могут быть описаны в рамках модели Андерсона  $U \rightarrow \infty$  [6].

Кристаллическое поле (КП) систем Pr-Cu и Nd-Cu вместе с КП других соединений ряда 1-2-2 являлось предметом систематического исследования в ряде работ [7-12]. Гамильтониан КП тетрагональной точечной симметрии, имеющей место в обсуждаемых соединениях, записывается с помощью эквивалентных операторов Стевенса следующим образом:

$$\hat{H}_{CF} = B_2^0 \cdot \hat{O}_2^0 + B_4^0 \cdot \hat{O}_4^0 + B_6^0 \cdot \hat{O}_6^0 + B_4^4 \cdot \hat{O}_4^4 + B_6^4 \cdot \hat{O}_6^4. \quad (2)$$

Анализ феноменологических параметров КП  $B_l^m$ , подробно описанный в [8,10], проводился в рамках суперпозиционной модели кристаллического поля (СМКП) [13]. В результате были получены значения т.н. внутренних параметров СМКП 4-го и 6-го порядка мультипольности ( $A_4$ ,  $A_6$ ) для двух сфер лигандов - Si и переходного металла. По ним можно было судить о роли электронов того или иного лиганда в формировании эффективного потенциала КП. В [9,10] было показано, что предположение о тяжелофермионных свойствах  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ , высказанное в [5], является неверным. Тем не менее, сравнительный анализ внутренних параметров СМКП 4-го порядка, выявивший резкую аномалию значения внутреннего параметра сферы лигандов Si в системе с тяжелыми фермионами  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , продемонстрировал аналогичную аномалию и в соединении Pr-Cu. Результат анализа СМКП ряда RE-Cu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> в графическом виде представлен на рис.2. Следует заметить, что параметры СМКП 6-го порядка соединения Pr-Cu также были выделены:  $A_6(\text{Si})$ [мэВ] в случае Pr =1.81, тогда как для Nd, Ho, Er соответственно 3.12, 2.97, 3.17;  $A_6(\text{Cu})$ [мэВ] в случае Pr =1.14, а для Nd, Ho, Er соответственно 2.19, 2.22, 2.34. С точки зрения [7-12] аномалия КП системы Ce-Cu связана с гибридным вкладом в эффективный потенциал КП этого соединения, возникающим в результате гибридизации *f*-электронов Ce и *p*-электронов Si. Поэтому аналогичная аномалия в соединении Pr-Cu дает основания думать о сильной (*p-f*)-гибридизации, имеющей место в этом соединении, что коррелирует с результатами макроскопических измерений [1,2], представленных на рис.1, и предположениями [4], о которых говорилось ранее.

Единственным препятствием для такой интерпретации, как было отмечено в [9,10], являются данные определения КП в соединении Nd-Cu: из рис.1

следует, что здесь имеет место аномалия  $T_N$ , как и в случае Pr, но КП  $NdCu_2Si_2$  не является аномальным (см. рис.2). Исследования КП в соединениях  $RE-TR_2Si_2$  ( $RE = Pr, Nd$ ;  $TR=Ni,Fe$ ) [11,12] выявили аномалию КП 4-го порядка мультипольности, подобную имевшей место в системе Pr-Cu, во всех четырех соединениях:  $PrNi_2Si_2$ ,  $NdNi_2Si_2$ ,  $PrFe_2Si_2$  и  $NdFe_2Si_2$ . На рис.3 видна стабильность значения внутреннего параметра СККП  $A_4(Si)$  при вариации лигандов переходного металла. То обстоятельство, что в случае Fe, Ni гибридационный вклад присутствует и в КП Nd, заставило нас перепроверить данные по  $NdCu_2Si_2$ , опубликованные в [8,10].

## 2 Ревизия КП соединения $NdCu_2Si_2$

Было проведено сканирование пространства параметров КП, подробно описанное в [8,10], с менее жесткими условиями по положениям пиков и их интенсивностям, чем ранее. В результате, кроме той узкой области в пространстве параметров КП, на основании которой были определены параметры, приведенные в [8,10], была найдена еще одна, стартуя из которой, процедура подгонки методом наименьших квадратов (МНК) расчетного магнитного отклика к экспериментальным данным [8,10] привела к следующему набору параметров:  $B_{20} = 0.165 \times 10^{-1}$  мЭВ;  $B_{40} = 0.462 \times 10^{-5}$  мЭВ;  $B_{60} = -0.370 \times 10^{-4}$  мЭВ;  $B_{44} = \mp 0.697 \times 10^{-2}$  мЭВ;  $B_{64} = \mp 0.652 \times 10^{-3}$  мЭВ. При выборе знаков, подробно обоснованном в [8] ( $B_{44} < 0$ ,  $B_{64} < 0$ ), этот набор соответствует следующим внутренним параметрам ближайших координационных сфер:  $A_4(Si) = -0.75$ ;  $A_4(Cu) = 0.87$ ;  $A_6(Si) = 3.29$ ;  $A_6(Cu) = 2.3$ . Сравнивая эти параметры с соответствующими величинами, представленными на рис.2,3, видим, что изменения, по сравнению с первым вариантом, коснулись только параметров 4-го порядка, причем именно так, что новый набор демонстрирует гибридационный вклад со стороны сферы Si. Необходимо отметить, что динамические магнитные восприимчивости, соответствующие ранее приведенному и новому вариантам, очень близки во всем парамагнитном температурном диапазоне.

Таким образом, если первый вариант неверен, а верен новый набор параметров для  $NdCu_2Si_2$ , то общая картина КП в изоструктурных соединениях  $RE-TR_2Si_2$  претерпевает изменения: гибридационный вклад в КП прослеживается для всех легких PЗ (Pr, Nd) при всех трех переходных металлах, и только тяжелые PЗ не демонстрируют его (на основании данных для  $TR = Cu$ ).

Альтернативная картина, базирующаяся на ранее опубликованных данных, отличается тем, что в случае  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  гибридационного вклада нет, и при  $\text{TR}=\text{Cu Nd}$  ближе к тяжелым РЗ, чем к своим ближайшим соседям по ряду лантаноидов.

Как следует из вышеизложенного, на основании данных неупругого рассеяния нейтронов (НРН) только в парамагнитной области температур выбрать ту или иную альтернативу затруднительно.

По данным нейтронного исследования магнитной структуры [11] температура Нееля соединения  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  равна  $(9\pm 1)$  К. На рис.4 представлены спектры по времени пролета НРН на этом соединении при  $T=8$  К: точки - экспериментальный спектр, полученный на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М, расположенном на реакторе ИБР-2 в Дубне. Сплошная тонкая линия - расчет на основании первого варианта КП; пунктирная линия - на основании нового набора параметров КП. Расчеты проводились в приближении молекулярного поля (МП). В качестве расчетных спектров взяты результаты подгонки, в процессе которой варьировался параметр МП при неизменном КП. Глядя на рисунок, можно сделать вывод, что ни для старого, ни для нового набора параметров КП невозможно найти МП, которое в совокупности с кристаллическим полем адекватно описывало бы данные НРН. Этот факт можно было бы однозначно отнести за счет слабости приближения МП, если бы не довольно удачное описание данных НРН на  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  в антиферромагнитной фазе, сделанное в этом приближении в [9].

Качество подгонки резко возрастает, если вместе с параметром МП “отпустить” квадрупольный параметр  $B_2^0$  (рис.5а,б). Тогда, в результате подгонки, и в случае старого варианта КП, и в случае нового, происходит смена знака этого параметра. При этом новый вариант “обходится” без МП вообще, в том смысле, что наилучшим является результат подгонки при нулевом молекулярном поле (рис.5а). Старт со старого варианта КП дает конечную константу МП и лучшее качество подгонки (рис.5б). Примечательно то, что полученное в этом случае в результате подгонки значение параметра  $B_2^0$ , практически, совпадает с его значением в новом варианте. Таким образом, данные НРН ниже точки Нееля наилучшим образом описываются “гибридным” КП, в котором градиент  $B_2^0$  берется из нового набора параметров (с гибридационным вкладом), а мультиполь 4-го порядка - из старого (без

гибридизационного вклада). Мультиполь 6-го порядка в обоих вариантах совпадает.

Итак, если выбирать истинное КП в парамагнитной фазе из двух вышеупомянутых вариантов и использовать приближение МП для описания магнитного отклика в антиферромагнитной фазе, то необходимо объяснить модификацию КП при понижении температуры. При этой модификации изменение параметра  $B_2^0$  со сменой знака приносит в спектр магнитных возбуждений изменения, по крайней мере, не меньшие, чем появление молекулярного поля при переходе через  $T_N$ .

На рис.6а,б изображена температурная зависимость квадрупольного момента  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  иона  $Nd^{3+}$  в соединении  $NdCu_2Si_2$  в случае старого (пустые кружки) и нового (черные кружки) вариантов КП. Скобки  $\langle \rangle$  означают и термодинамическое, и квантовомеханическое усреднение по состояниям КП:

$$\langle O_2^0 \rangle = \sum_i \rho_i \langle i | 3\hat{J}_z^2 - \hat{J}(\hat{J} + 1) | i \rangle. \quad (3)$$

Здесь  $\rho_i$  - фактор тепловой заселенности состояния  $|i\rangle$  РЗ в КП,  $J$  - полный момент РЗ, а  $J_z$  - его проекция на ось  $c$ .

Рис.6а представляет расчет на основании полного гамильтониана КП (2). Рис.6б - расчет при  $B_2^0=0$ . Три важных обстоятельства обращают на себя внимание при анализе этого рисунка:

- 1) кривые зависимостей  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle(T)$  рис.6а довольно близки к соответствующим кривым рис.6б;
- 2) основное отличие кривых рис.6а от кривых рис.б - это то, что первые не являются знакоопределенными;
- 3) зависимости, представленные на рис.6б, соответствующие двум различным вариантам КП, с большой степенью точности равны друг другу по абсолютной величине и противоположны по знаку.

1) и 2) имеют общую причину: относительно малую величину квадрупольного слагаемого  $B_2^0 \hat{O}_2^0$  в общем гамильтониане (2) вследствие малости параметра  $B_2^0$ . Оценка относительной величины этого слагаемого по методу [14] показывает, что в опубликованном варианте КП квадрупольный член составляет 9%, в новом варианте КП - 5% от общей величины  $\hat{H}_{CF}$ . И в том, и в другом случае зависимость  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle(T)$  в значительной мере определяется членами (2)

порядков выше 2-го. При понижении температуры их влияние становится подавляющим. В обоих вариантах знак  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$ , определяемый ими, противоположен знаку, который имел бы квадрупольный момент только за счет квадрупольного члена (2). Поэтому при переходе от высоких температур, где  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  в большей степени определяется квадрупольным слагаемым (2), к низким температурам происходит смена знака  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$ . Смена знака квадрупольного момента приводит к смене знака свободной энергии его взаимодействия с градиентом кристаллического электрического поля  $B_2^0$  при неизменном знаке последнего  $E_{int} = \langle \hat{O}_2^0 \rangle \cdot B_2^0$ . И в старом, и в новом вариантах КП при высоких температурах  $E_{int} < 0$ , при низких температурах  $E_{int} > 0$ . Т.е. и в том, и в другом варианте при кристаллическом поле, независимом от температуры, при низких  $T$  возникает неустойчивость, которую система тем или другим способом “постарается” снять. Невозможно сказать априори, каким именно образом это будет сделано. В принципе, возможна подстройка решетки и изменение  $B_2^0$  за счет ее деформации, но исследование дифракции нейтронов [11] не выявило резкого скачка параметров решетки с изменением температуры (одномоментная смена знака  $B_2^0$ ) или значительного их дрейфа с понижением температуры (консервация знака  $B_2^0$ , увеличение его абсолютного значения и, т.о., изменение знака  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$ ).

По мнению автора, в системе реализуется другой “способ” снятия неустойчивости, а именно, изменение параметров КП старших порядков, не связанное с сильной структурной перестройкой. Рис.6б является ключом к пониманию ситуации, т.к. из него видно, каким образом на квадрупольный момент  $Nd^{3+}$  влияет присутствие или отсутствие гибридационного вклада в мультиполе КП 4-го порядка: его исчезновение, практически, эквивалентно умножению  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  на (-1).

Итак, при высоких температурах  $Nd^{3+}$ , действительно, находится в КП, определяемом новым набором параметров, т.к., как отмечалось ранее, именно его градиент реализуется при низких температурах. Таким образом, автор предполагает, что при понижении температуры происходит не изменение параметра  $B_2^0$ , а переход от КП 4-го порядка, имеющего гибридационный вклад (новый набор), к КП 4-го порядка без гибридационного вклада (старый

набор). При этом изменяется знак  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$ , и энергия взаимодействия  $E_{int}$  остается отрицательной. Т.е. мы наблюдаем подавление гибридизации  $4f$ -электронов и  $p$ -электронов  $Si$  за счет взаимодействия квадрупольного момента  $4f$ -оболочки с градиентом электрического поля. Тот факт, что динамические восприимчивости, соответствующие старому и новому вариантам КП, совпадают, отражает идентичность энергетического состояния иона  $Nd^{3+}$  в обоих вариантах КП и возможность перестройки волновых функций при переходе от одного варианта к другому без значительных энергетических потерь.

“Новый” набор параметров КП, т.е. КП, соответствующего высоким температурам, представлен в таблице 1 вместе с набором КП и константой МП, описывающими спектр НРТН при  $T=7K$ . Для наглядности окончательная картина поведения параметра  $A4(Si)$ ,  $A4(Cu)$  в соединениях  $RE-Cu_2Si_2$  в графическом виде представлена на рис.7.

Теперь мы можем объяснить аномалию  $T_N$  в соединении  $Nd-Cu$  той же причиной, что и в  $PrCu_2Si_2$ . По-видимому, существенное подавление гибридизации происходит при температуре ниже температуры фазового перехода, и величина  $T_N$  отражает наличие гибридизации. С другой стороны, подавление гибридизации ниже  $T_N$  приводит к ослаблению эффективного обменного взаимодействия между ионами  $Nd$  и сложному поведению системы в этой области температур, что было замечено в [2,11].

### 3. Квадрупольный кондо-эффект в соединении $PrCu_2Si_2$

Само это словосочетание, по сведениям автора, встречалось в литературе трижды. Впервые его употребили П.Фульде и М.Левенхаупт в [15]. При этом они исходили не из модели Андерсона, а из аналогии с изотропной моделью Кондо [16]. Авторы [15] предположили, что если бы гибридизационное взаимодействие вовлекало бы в себя не только спиновые, но и орбитальные степени свободы, то возможно было бы квадрупольное обобщение спинового эффекта Кондо. Далее, в серии статей [17,18,19] Д.Л.Кокс называет квадрупольным кондо-эффектом возможный механизм образования немагнитного основного состояния в СТФ  $UBe_{13}$ , при котором происходит эффективная компенсация квадрупольного момента урана, благодаря гибридизационному смешиванию  $5f^2$ - и  $5f^1$ -конфигураций урана. Подход Кокса является частным случаем более широкого

подхода к диагонализации модели Андерсона с конечной величиной  $(f-f)$ -взаимодействия (конечным  $U$ ), который называется многоканальной моделью Кондо [20]. Еще одно применение термина “квадрупольный эффект Кондо” встречается в публикациях Е.В.Сампаскумарана и др. [4,5], которые обсуждались выше.

С точки зрения автора настоящей работы, в  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  мы действительно наблюдаем “квадрупольный кондо-эффект” в смысле [15,5], причем это единственная система, в которой получены очевидные доказательства его существования.

Как уже отмечалось, предположение о связи гибридизации и компенсации квадрупольного момента Pr у авторов [4,5] носит характер гипотезы, т.к. каких-либо экспериментальных предпосылок утверждать это они не имели. Как будет ясно из дальнейшего, результаты [9,10] дают прямое доказательство этого предположения.

На рис.8 представлены результаты расчетов температурной зависимости квадрупольного момента на основе наших данных КП. Верхняя кривая на рис.8а (пустые кружки) - результат расчета  $\langle \hat{O}_2^0 \rangle$  для  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$ , исходя из полного гамильтониана КП (2). Нижняя кривая - то же самое при  $B_2^0=0$ . Видно, что кривые похожи друг на друга, если не считать небольшого параллельного сдвига вдоль оси ординат. Степень их похожести и масштаб величины сдвига легко оценить, если сравнить рис.8а с рис.8б, на котором изображены аналогичные кривые для Er. Рис.8а показывает относительную величину слагаемого  $B_2^0 \hat{O}_2^0$  в полном гамильтониане (2) для случая Pr, если использовать набор  $\{B_i^m\}$ , представленный в [9,10]. Как уже говорилось ранее, относительную величину того или иного слагаемого в (2) легко оценить с помощью параметризации Вальтера [14]. Нужно отметить, что упомянутый набор содержит, пожалуй, наибольшее допускаемое данными НРН значение  $|B_2^0|$ . При этом доля слагаемого  $B_2^0 \hat{O}_2^0$  не превышает 7% от полного гамильтониана. В  $\text{ErCu}_2\text{Si}_2$ , например, аналогичная величина составляет 25%. Поэтому здесь неучет слагаемого 2-го порядка привносит драматические изменения в кривую температурной зависимости квадрупольного момента, что совсем не так в случае Pr. Отсюда следует, что квадрупольный момент Pr определяется, в основном, слагаемыми гамильтониана (2) 4-го и 6-го порядков, и мы имеем возможность анализировать

квадрупольный момент Pr, анализируя полученные нами внутренние параметры координационных сфер Si и Cu. Таким образом, заменив аномальные внутренние параметры Pr на внутренние параметры какого-либо нормального члена ряда при расчете КП в PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, мы получим корректную оценку "нормального" квадрупольного момента Pr.

Результаты такого расчета при  $B_2^0=0$  представлены на рис.8в. Кривая, почти попадающая в начало координат (черные кружки), - расчет на основе внутренних параметров Pr (та же кривая, что и на рис.8а), верхняя кривая (треугольники) - расчет на основе параметров Nd без гибридизационного вклада, а нижняя (пустые кружки) - расчет на основе Nd и Er. В последних двух случаях (нормальный квадрупольный момент) два нижних энергетических уровня представляют собой синглеты с матричными элементами  $\langle i|\hat{O}_2^0|i\rangle$  большой абсолютной величины и разных знаков. Параметры Nd дают в основном состоянии положительный квадрупольный момент, а параметры Nd-Er - отрицательный. Таким образом, нормальный квадрупольный момент, если бы он был у Pr, имел бы большое абсолютное значение при низких температурах. В противовес этому, КП PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, определенное в эксперименте, в качестве основного состояния дает дублет, каждое из двукратно вырожденных состояний которого имеет близкий к нулю матричный элемент  $\langle i|\hat{O}_2^0|i\rangle$  (см.рис.9), что является основным фактором, формирующим низкое абсолютное значение квадрупольного момента Pr. Подчеркнем еще раз, что это обстоятельство однозначно связано с наличием в КП PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> гибридизационного вклада. Анализ показывает, что для "обнуления" квадрупольного момента одинаково важна как яркая аномалия внутреннего параметра сферы Si  $\bar{A}_4(Si)$ , которую мы относим на счет (f-p)-гибридизации, так и менее ярко выраженная аномалия внутренних параметров 6-го порядка  $\bar{A}_6(Si)$  и  $\bar{A}_6(Cu)$ .

По мнению автора настоящей работы, в условиях, когда валентность РЗИ стабильна (т.е. полный магнитный момент иона при наличии гибридизации - хорошо определенная величина) гибридизационная компенсация квадрупольного момента должна выразиться именно так, как мы ее наблюдаем в PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: в виде КП определенной конфигурации. Может последовать возражение, что в системах с сильной гибридизацией КП кардинально влияет на поведение системы только при высоких температурах и само по себе не определяет характера основного

состояния. На самом деле это верно только для гибридизационной компенсации магнитного момента.

Как подтверждается нашими данными [7-11], в модели Андерсона,  $U \rightarrow \infty$  с анизотропной гибридизацией, гибридизационное взаимодействие может быть учтено как особое КП (см.[21]). Естественно, что в случае тетрагональной точечной симметрии это КП, как и любое другое, имеющее центр инверсии, на величину магнитного момента влияния не оказывает, т.к. магнитный момент - вектор. Наличие такого КП означает, что в диапазоне температур выше температуры Кондо  $T_K$  систему  $f$ -электрон+электроны проводимости можно рассматривать по отдельности, но состояния "независимого" от электронов проводимости  $f$ -электрона, тем не менее, определяет гибридизация. При  $T \sim T_K$  говорить о наличии локализованного  $f$ -электрона становится трудно, и основным состоянием системы является принципиально многочастичное состояние, в котором невозможно разделить степени свободы, связанные с  $f$ -электроном и с электронами проводимости. В интервале температур от  $\sim T_K$  до 0 К происходит переход от состояния системы, характеризующегося наличием локализованного магнитного момента в окружении немагнитного моря электронов проводимости, к однородному немагнитному основному состоянию. Приблизительно, с помощью гамильтониана Когблина - Шриффера [22], являющегося обобщением гамильтониана Кондо на орбитальные степени свободы РЗИ, этот процесс можно описать как процесс антиферромагнитного обменного взаимодействия магнитного момента РЗИ со спинами электронов проводимости. Таким образом, при понижении температуры взаимодействие локализованного  $f$ -электрона или дырки с электронами проводимости можно грубо разбить на два этапа: при высоких температурах его полный магнитный момент (так же как и дипольный момент РЗИ) в гибридизационном взаимодействии не участвует, при низких температурах, в первую очередь, участвует именно он.

Основным результатом [9,10] является экспериментально установленный факт наличия гибридизационного КП в системах, содержащих РЗИ с более чем одним электроном на  $f$ -оболочке. Можно предположить, что и в этом случае, так же как и в случае  $U \rightarrow \infty$  [21], гибридизационное КП можно вывести из гамильтониана Андерсона. В отличие от магнитного момента квадрупольный момент РЗИ испытывает воздействие гибридизационного КП при любой температуре. Предположим, что в системе реализуется квадрупольный кондо-

эффект, т.е. реализуется многочастичное основное состояние с нулевым квадрупольным моментом системы. Разумно предположить, что аналогично тому, как из гамильтониана Андерсона  $U \rightarrow \infty$  выводится гамильтониан Когблина - Шриффера, так и в случае конечного  $U$  можно вывести гамильтониан, описывающий гибридационное квадруполь-квадрупольное взаимодействие РЗИ с электронами проводимости. Из [15] ясно, что он должен быть выражен через операторы Стевенса  $\hat{O}_2^m; |m| \leq 2$ , совокупность которых можно рассматривать как некое кристаллическое поле. Если полное КП с учетом гибридационного вклада уже само по себе предопределяло основное состояние с нулевым квадрупольным моментом, то гибридационный оператор квадрупольного взаимодействия предстанет просто огрублением модели КП, связанным с опусканием гармоник высших порядков.

Характерной энергией образования основного состояния, аналогичной  $T_K$ , в случае квадрупольного кондо-эффекта должна являться энергия первого возбужденного уровня КП. Трудно сказать, каковы условия возникновения квадрупольного Кондо-эффекта. Можно предположить, что одним из них является малость градиента электрического поля  $V_2^0$ , определяемого, в основном, дальнедействующей электростатикой. В результате, непосредственное квадрупольное воздействие окружения оказывается слабым, и есть возможность его компенсации старшими мультиполями окружения, связанными с  $(k-f)$ -гибридизацией.

#### 4. Заключение

Измерения НРТН на антиферромагнитном соединении  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  ниже температуры антиферромагнитного упорядочения и трактовка результатов в приближении молекулярного поля позволили получить закономерную картину эволюции КП в соединениях  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  вдоль ряда редких земель R: от аномального в системе с тяжелыми фермионами Ce-Cu через промежуточное в соединениях Pr и Nd (при высоких температурах) к нормальному в низкотемпературном Nd, а также в соединениях Ho, Er. Можно достаточно уверенно говорить о том, что нормальное, т.е. свободное от влияния гибридации КП 4-го порядка мультипольности сформировано, в основном, лигандами Cu, а сфера Si в норме, практически, не дает вклада в этот порядок КП. Наоборот, все аномалии КП связаны со сферой Si и именно  $(p-f)$ -

гибридизация приводит к тяжелофермионным свойствам системы Ce и к квадрупольному эффекту Кондо в соединении Pr-Cu. Наиболее красноречивым подтверждением этого заключения является соединение NdCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, в котором реализуется механизм, "выключающий" это взаимодействие, в результате чего происходит сильное ослабление РККУ обмена локализованных магнитных моментов.

Автор благодарен Е.А.Горемычкину за стимулирующие обсуждения данной работы. Его критические замечания во многом способствовали непротиворечивому увязыванию данных макроскопических и микроскопических измерений.

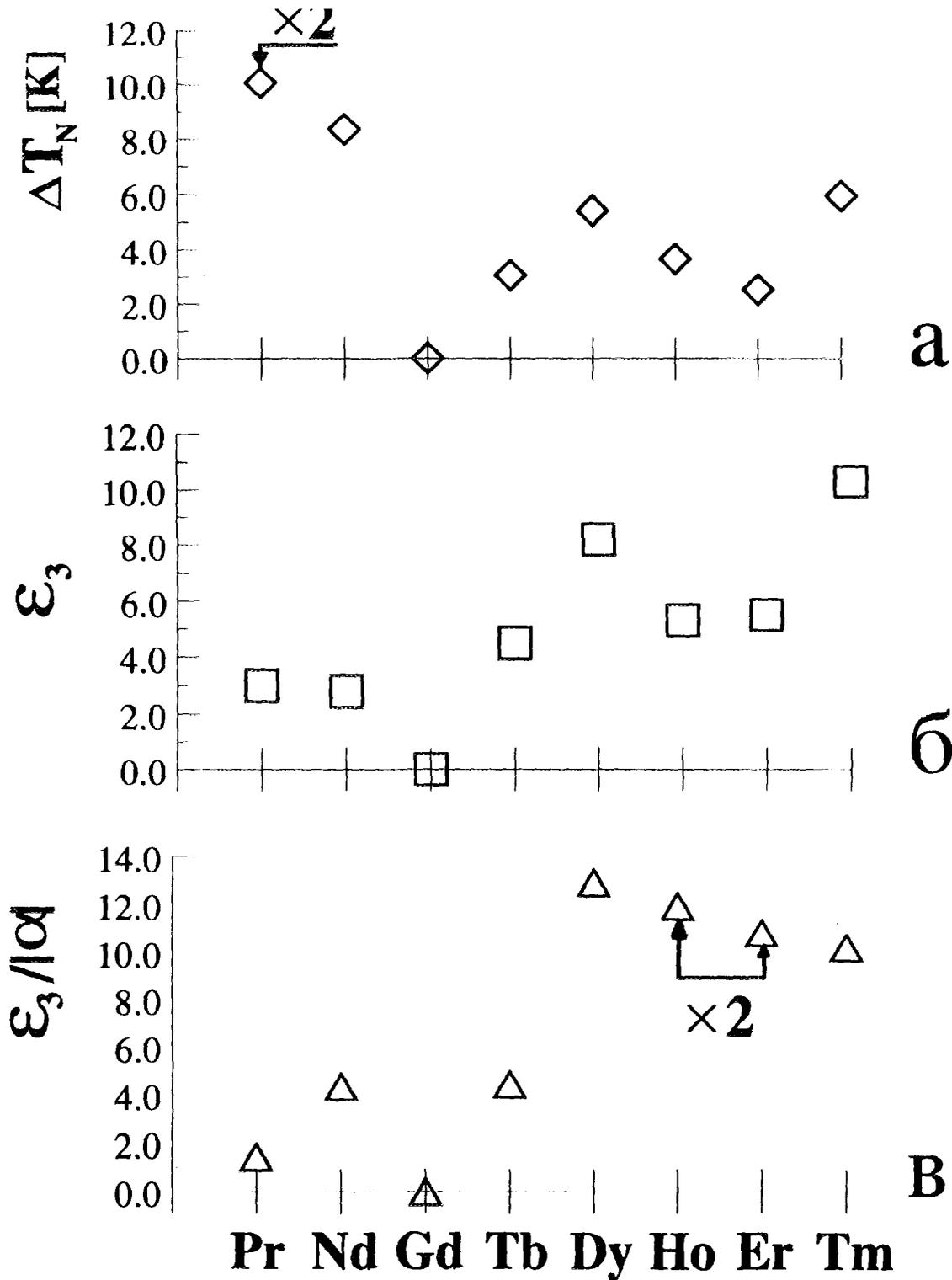


Рис.1

- а) Разница между измеренной температурой Нееля и пересчитанной по правилу де Жена из  $T_N$  Gd для различных PЗ в ряду изоструктурных соединений  $RCu_2Si_2$ . (величина, соответствующая Pr, уменьшена в два раза)
- б) Экспериментальное значение магниторешеточной деформации  $\epsilon_3$  для различных PЗ при  $T=4.2K$
- в) То же самое, нормировано на модуль квадрупольного фактора Стевенса (величины, соответствующие Ho, Er, уменьшены в два раза)

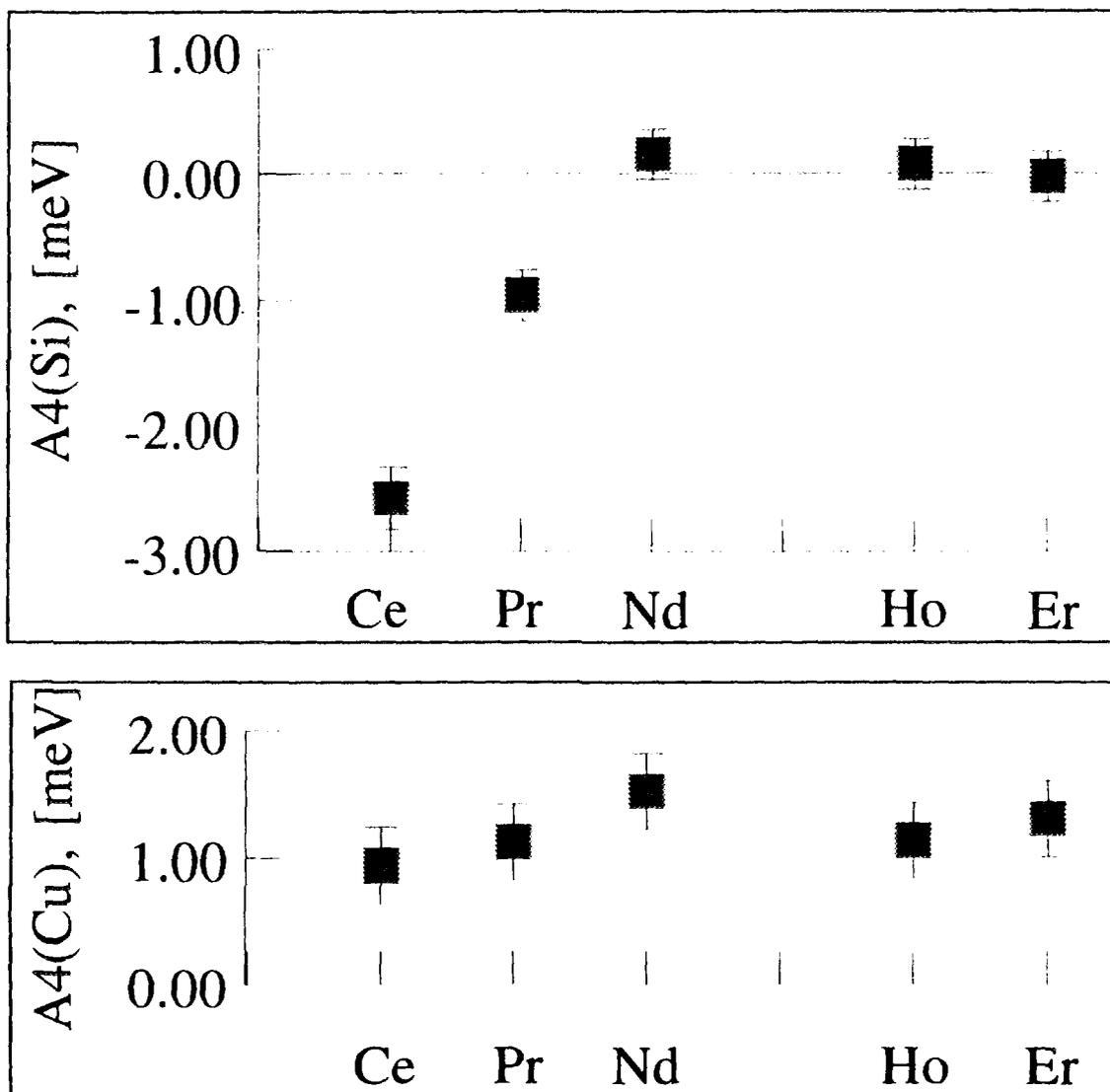


Рис.2

Значения внутренних параметров СМКП 4-го порядка сфер лигандов Si и Cu в соединениях  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$ .

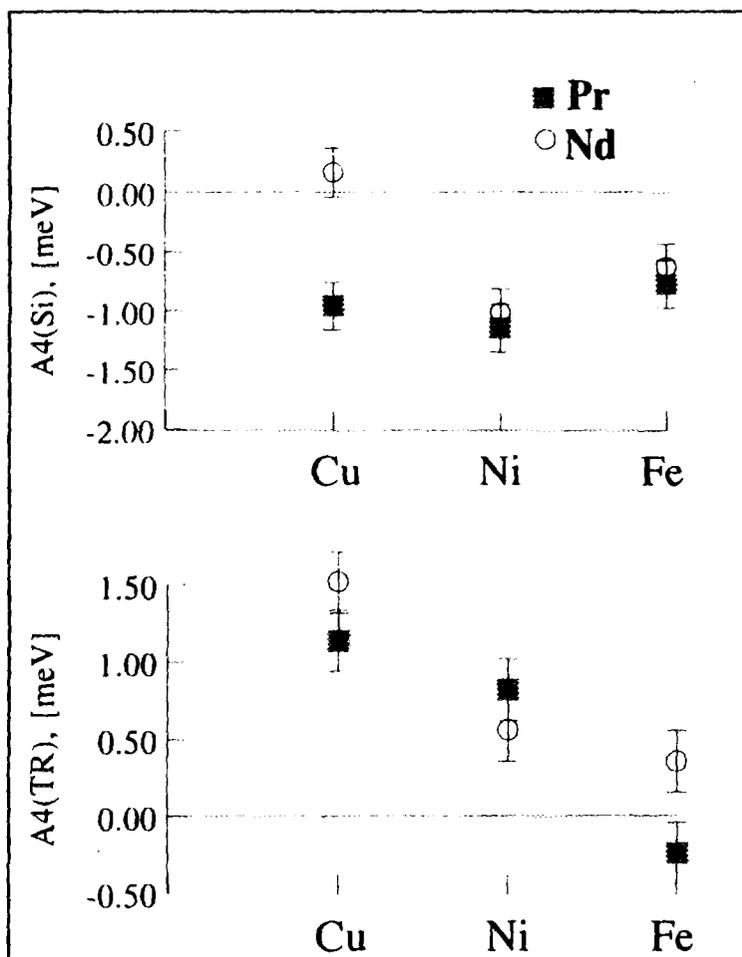


Рис.3

Поведение параметров СМКП 4-го порядка сфер лигандов переходного металла (TR) и Si в различных соединениях  $R\text{-TR}_2\text{-Si}_2$ .

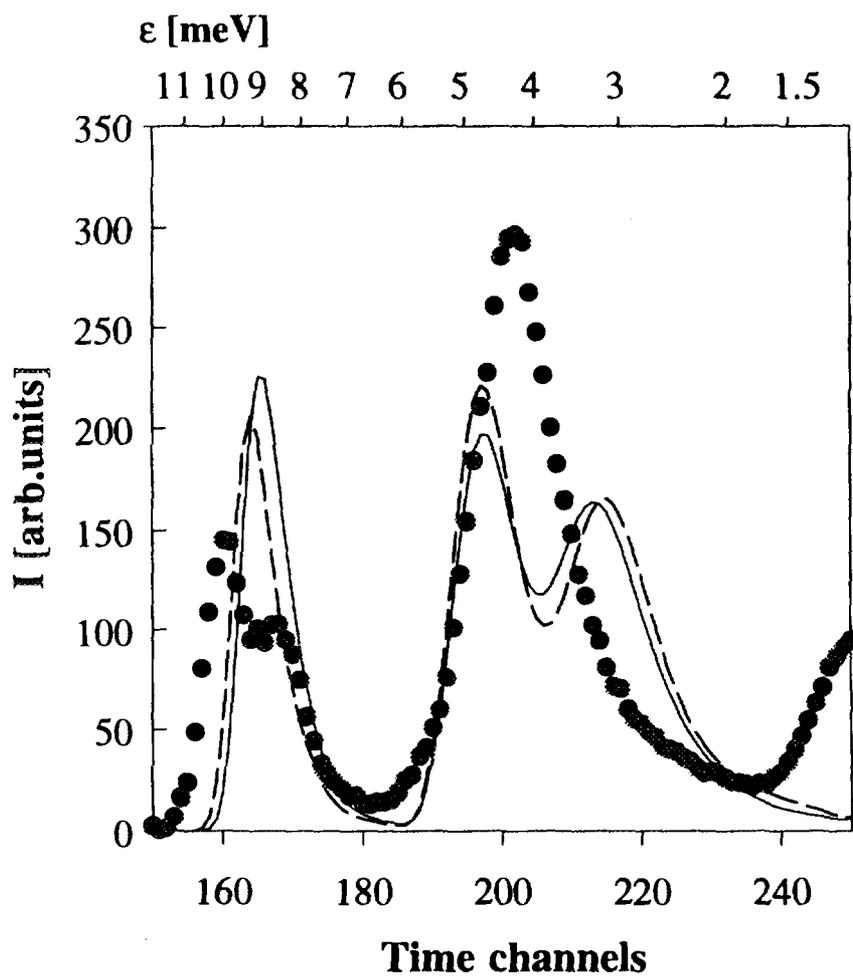


Рис.4

*Спектры НРН по времени пролета соединения  $NdCu_2Si_2$  при  $T=8$  К:  
 кружки - экспериментальный спектр, полученный на спектрометре КДСОГ-М;  
 сплошная линия - результат расчета на основе первого варианта КП и МНК-  
 подгонки, во время которой варьировался параметр молекулярного поля;  
 пунктирная линия - то же самое на основе нового набора параметров КП.*

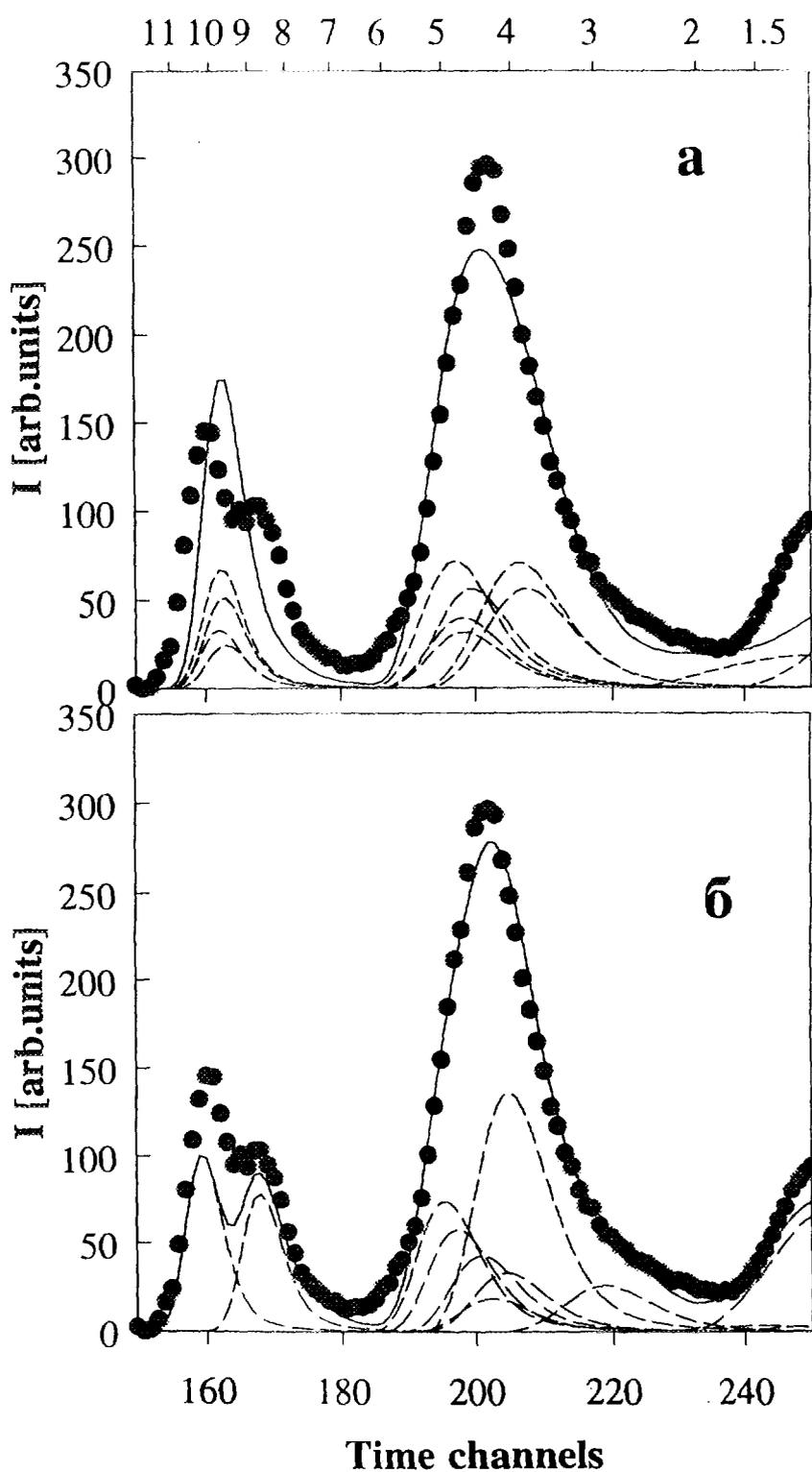


Рис.5

Спектры НРМ по времени пролета соединения  $NdCu_2Si_2$  при  $T=8$  К: кружки - экспериментальный спектр, полученный на спектрометре КДСОГ; сплошная линия - результат расчета на основе различных вариантов КП и МНК-подгонки, во время которой варьировался параметр молекулярного поля и квадрупольный параметр КП; пунктирная линия - отдельные спектральные компоненты расчетных спектров.

а) в случае нового варианта КП;

б) в случае первого варианта КП.

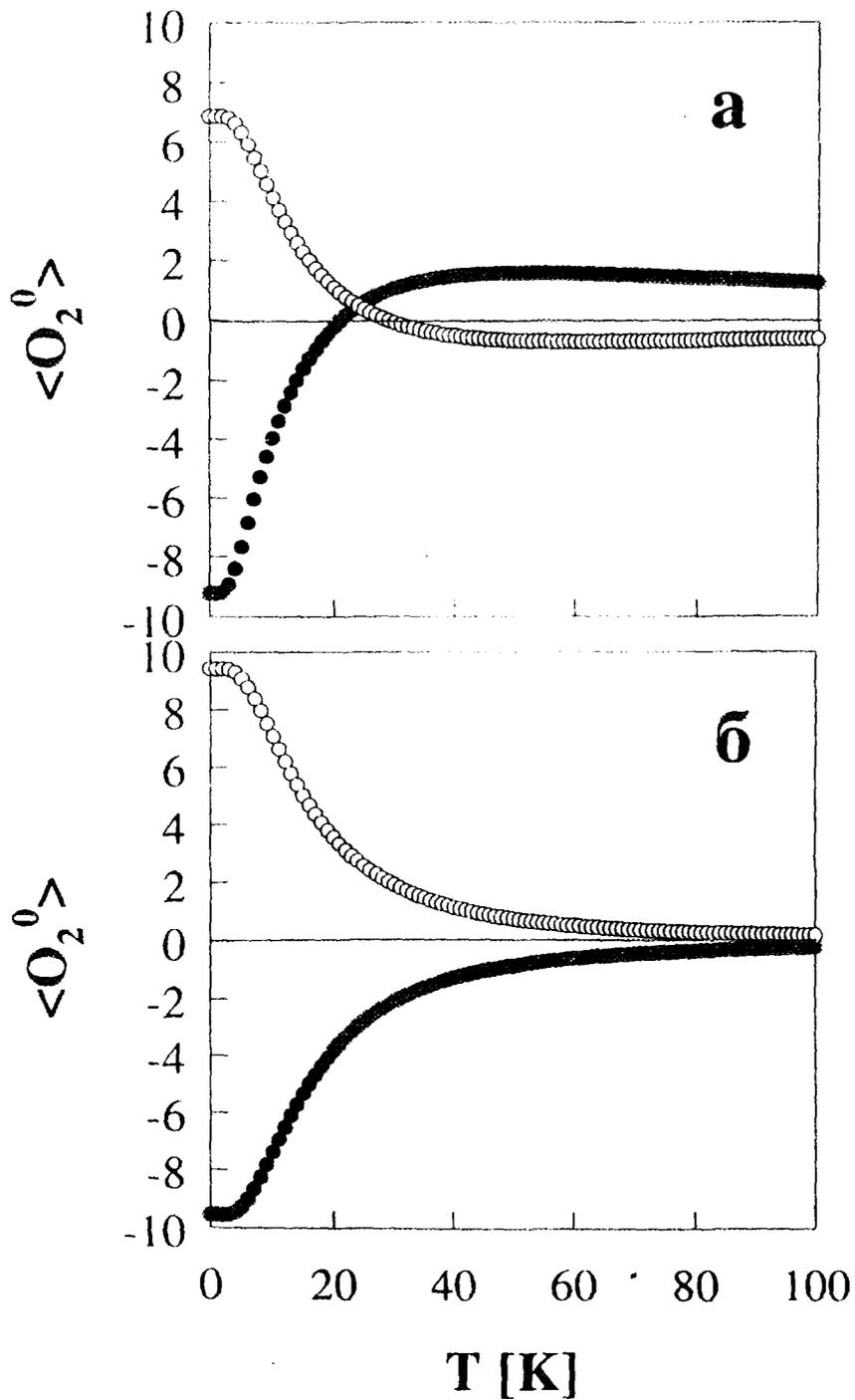


Рис.6

Температурная зависимость квадрупольного момента  $Nd^{3+}$  в КП  $NdCu_2Si_2$  различных вариантов: пустые кружки - новый вариант КП; черные кружки - первый вариант КП;

а) при расчете использовался полный набор параметров КП

б) расчет при  $B_2^0=0$ .

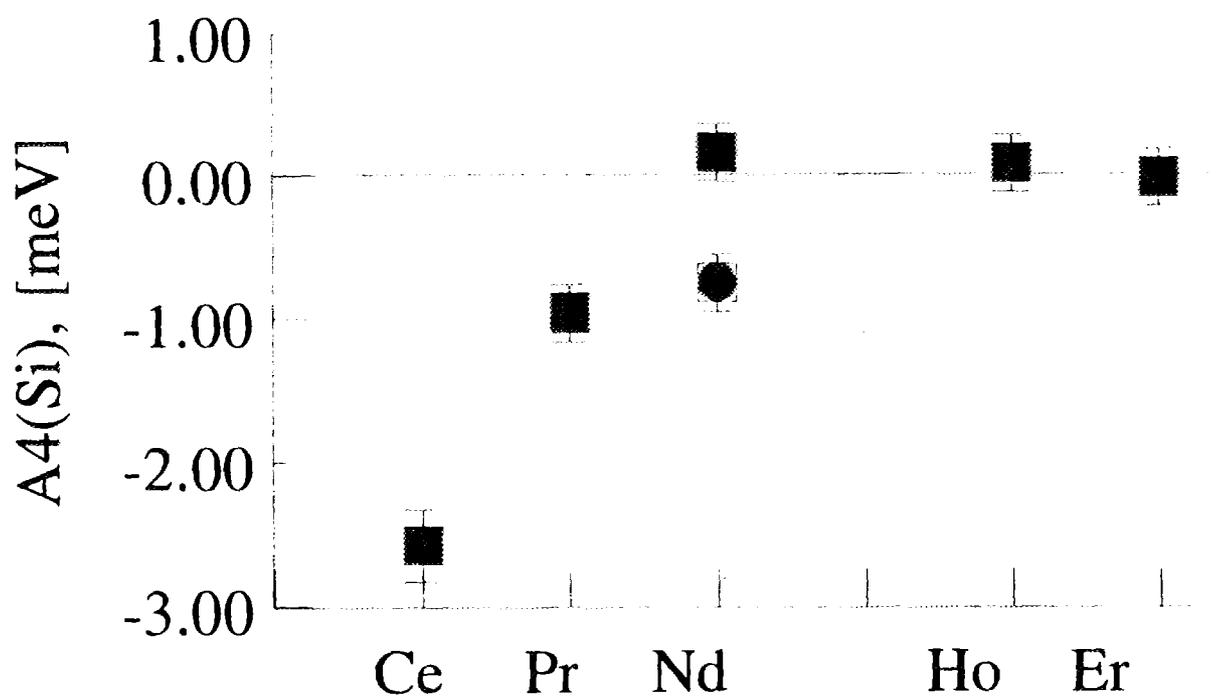


Рис.7

*Значения внутренних параметров СМКП 4-го порядка сферы лигандов Si для различных соединений R-Si после ревизии данных по соединению Nd-Si.*

*Для Nd представлены низкотемпературное (сплошной черный квадрат) и высокотемпературное значения параметра.*

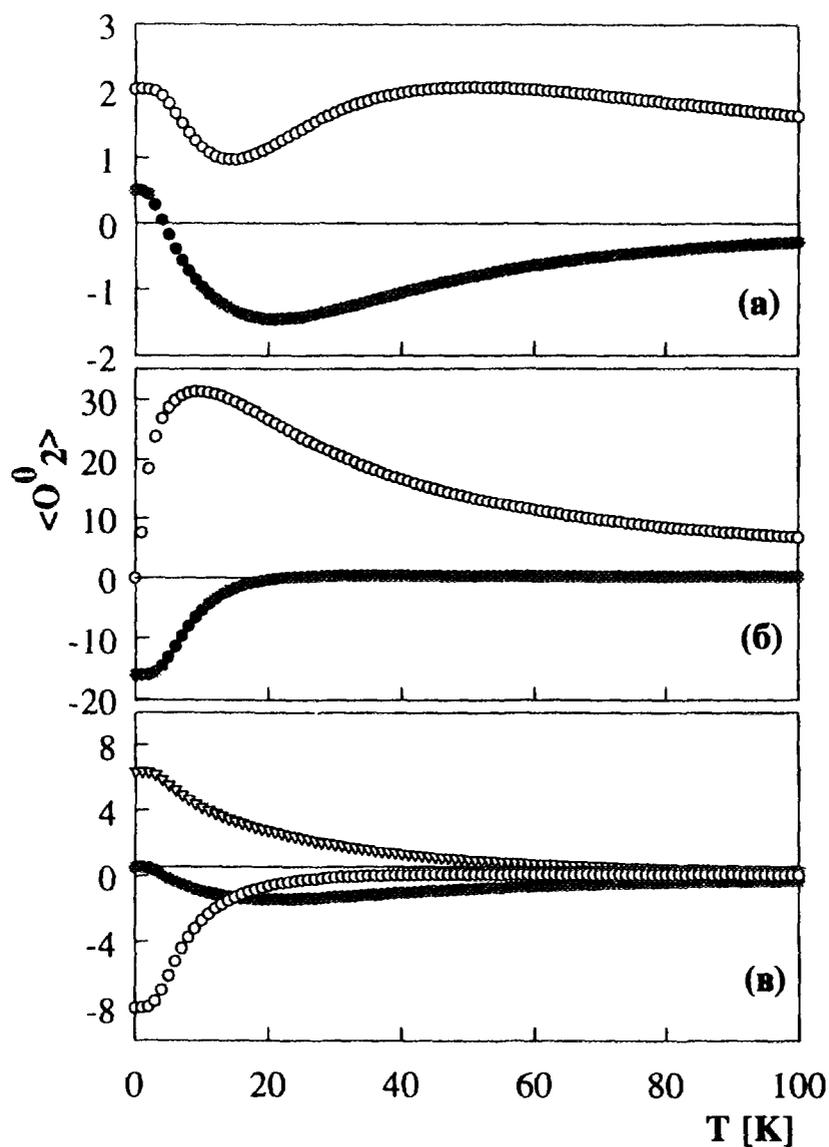


Рис.8

Температурная зависимость квадрупольного момента

а) Pr в КП  $PrCu_2Si_2$ ; пустые кружки - учет всего КП, черные кружки - учет мультиполей порядков выше 2.

б) Er в КП  $ErCu_2Si_2$ ; пустые кружки - учет всего КП, черные кружки - учет мультиполей порядков выше 2.

в) Результат подстановки в КП Pr параметров СМ 4-го и 6-го порядков, полученных для низкотемпературного Nd (треугольники) и Ho-Er (пустые кружки), в сравнении с "родным" КП  $PrCu_2Si_2$  (черные кружки) при  $B_2^0 = 0$ .

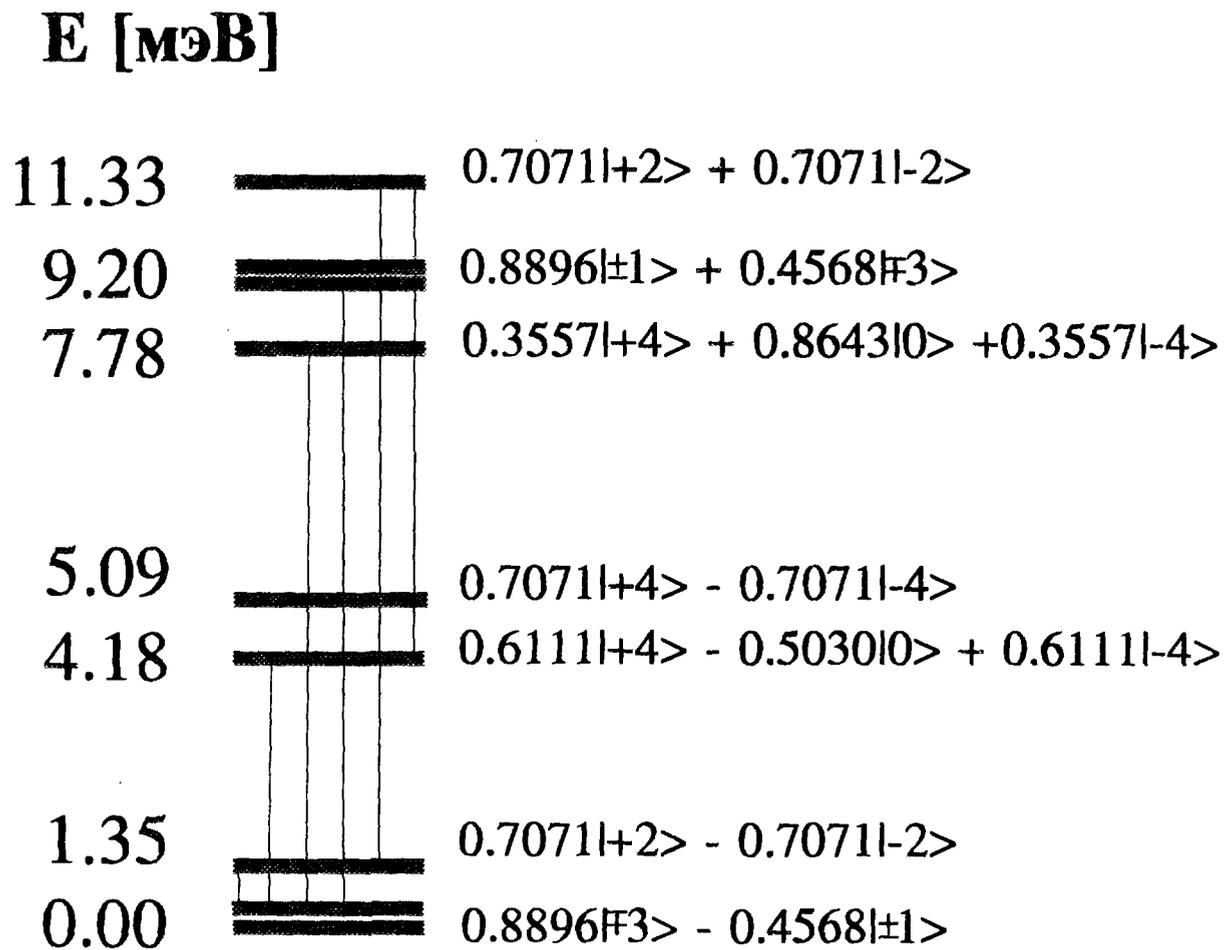


Рис.9

*Схема уровней и структура волновых функций, соответствующие расщеплению основного мультиплета Pr в КП PrCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вертикальные линии обозначают наблюдаемые в эксперименте дипольные переходы.*

## Литература

1. E.Cattaneo and D.Wohlleben, JMMM, v.24, pp.197-201, 1981
2. W.Schlabitz, J.Baumann, G.Neumann, D.Plümaher and K.Reggentin in "Crystalline Electric Field Effects in *f*-Electron Magnetism", ed.by R.P.Guertin, W.Suski and Z.Zolnierrek, Plenum Press, New York, 1982, pp.289-299
3. E.Callen and H.B.Callen, Phys.Rev., v.139, pp.A455-A471, 1965
4. E.V.Sampathkumaran and I.Das, J.Phys.Condens.Matt., v.4, L475-L480, 1992
5. I.Das, E.V.Sampathkumaran, H.Yamamoto and M.Ishikava, Physica B, vv.186-188, pp.639-642, 1993
6. P.W.Anderson, Phys.Rev., v.124, pp.41-53, 1961
7. E.A.Goremeychkin and R.Osborn, Phys.Rev.B, v.47, pp.14280-14290, 1993
8. E.A.Goremeychkin, A.Yu.Muzychka and R.Osborn, Physica B, v.179, pp.184-190, 1992
9. E.A.Goremeychkin, R.Osborn and A.Yu.Muzychka, Phys.Rev.B, v.50, pp.13863-13866, 1994
10. Е.А.Горемычкин, А.Ю.Музычка, Р.Осборн, ЖЭТФ, т.110, вып.10, стр.1339-1354, 1996
11. E.A.Goremeychkin, R.Osborn, A.Yu.Muzychka, J.B.Forsyth, and E.Lidstrom to be published in Phys.Rev.B
12. А.Ю.Музычка, Е.А.Горемычкин, Р.Осборн, Сообщения ОИЯИ p14-96-205, 1996, г.Дубна
13. D.J.Newman and B.Ng, Rep.Prog.Phys., v.52, pp.699-763, 1989
14. U.Walter, J.Phys.Chem.Solids, v.45, pp.401-408, 1984
15. P.Fulde and M.Loewenhaupt, Advan. Phys., v.34, pp.589-661, 1985
16. J.Kondo, Progr.Theor.Phys., v.32, pp.37-49, 1964
17. D.L.Cox, Phys.Rev.Lett., v.59, pp.1240-1243, 1987
18. D.L.Cox, JMMM, vv.76&77, pp.53-58, 1988
19. D.L.Cox, Phys.C, vv.153-155, pp.1642-1648, 1988
20. P.Schlottmann and P.D.Sacramento, Advan. Phys. v.42, pp.641-682, 1993
21. P.M.Levy and S.Zhang, Phys.Rev.Lett., v.62, pp.78-81, 1989
22. B.Coqblin and J.R.Schrieffer, Phys.Rev., v.185, pp.847-853, 1969

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 апреля 1997 года.

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Музычка А.Ю.

P14-97-154

Квадрупольные эффекты в соединениях  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$

Малое абсолютное значение градиента кристаллического электрического поля в тройных соединениях  $\text{R} - \text{Cu} - \text{Si}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) серии 1-2-2 в сочетании с ( $f-p$ )-гибридизацией приводит к аномальным квадрупольным явлениям в этих системах. В соединении  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  реализуется квадрупольный кондо-эффект. В соединении  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  в зависимости от температуры реализуется два варианта кристаллического поля (КП): при высоких температурах — КП, имеющее существенный гибридационный вклад, и нормальное КП, лишенное этого вклада, — при низких температурах.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им.И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1997

Перевод автора

Muzychka A.Yu.

P14-97-154

Quadrupolar Effects in  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  Compounds

Small absolute value of crystal electric field gradient together with  $f-p$  hybridization are reasons of an anomalous quadrupolar phenomena in ternary compounds  $\text{R} - \text{Cu} - \text{Si}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) of 1-2-2 series. The quadrupolar Kondo-effect takes place in  $\text{PrCu}_2\text{Si}_2$  compound. There are two variants of crystal field (CF) in  $\text{NdCu}_2\text{Si}_2$  compound due to temperature. The anomalous CF with significant mixing part is realized at high temperatures. The normal CF without mixing component takes place at low temperatures.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1997

Редактор М.И.Зарубина. Макет Т.Е.Попеко

Подписано в печать 17.06.97

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд.листов 2,43

Тираж 300. Заказ 49993. Цена 2916 р.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
Дубна Московской области