Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

На правах рукописи

ФАЙЗУЛЛИН МАРСЕЛЬ АЙРАТОВИЧ

Исследование анизотропных обменных взаимодействий в монокристаллах Cs_2CuCl_4 и $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ методом ЭПР

01.04.07. – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор М.В. Еремин

КАЗАНЬ – 2015

Оглавление

Введение

Актуальность темы. Исследование магнетиков с пониженной размерностью представляет собой большой интерес в современной физической науке. Одной из причин этому – возможность нахождения точных решений для многочастичных систем с ограниченной пространственной размерностью (например, анзац Бете [1], анзац Мюллера [2]). Аналитически решаемые модели служат парадигмой для понимания поведения реальных физических систем.

Низкоразмерные соединения обладают рядом особенностей, и главная среди них – наличие сильных квантовых флуктуаций, препятствующих становлению дальнего магнитного порядка [3]. Такое неупорядоченное и в тоже время сильнокоррелированное состояние магнитной системы называется *спиновой жидкостью*, существование которой впервые было теоретически предсказано Филипом Андерсеном в 1973 году [4] и экспериментально обнаружено в $KCuF_3$ [5], Cs_2CuCl_4 [6], $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ [7] и других соединениях.

В реальных низкоразмерных соединениях при понижении температуры установление магнитного упорядочения неизбежно, поскольку всегда имеются слабые взаимодействия, дополняющие систему до трехмерной размерности. Это обстоятельство и наличие межчастичных взаимодействий в системе приводят к проявлению интересных квантовых эффектов. Например, спин-пайерлсовский фазовый переход (T_{sp}=14.2 K) в кристалле $CuGeO_3$, фазовый переход с зарядовым упорядочением T_{CO}=43 K в NaV_2O_5, необычный фазовый переход при T_S=50 K в $KCuF_3$ и т.д. Исследование магнетиков с пониженной размерностью является одним из приоритетных направлений физики конденсированного состояния вещества.

В настоящей работе методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) мы проводим исследование спиновой динамики фрустрированного антиферромагнетика Cs_2CuCl_4 в парамагнитной фазе $T > T_{CW} \sim 4\ \mathrm{K}$. Повышенный интерес к этому соединению вызван появившимися недавно весьма неожиданными результатами исследований спектров ЭПР в спин-жидкостной фазе $T_N = 0.62\,\text{K} < T < T_{CW}$ – наблюдением «спинонного» резонанса [8]. Другое соединение – $(2{,}3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ [2,3-dmpyH=2,3-диметилпиридин] или сокращенно как DIMPY [9] синтезировано также недавно. Оно является одним из наилучших примеров реализации магнитной структуры типа спиновая лестница (S=1/2) с доминирующим обменным взаимодействием на направляющих. Для него мы проводим теоретический анализ анизотропных спин-спиновых взаимодействий, моделируем угловую анизотропию ширины линии ЭПР и проводим сопоставление с экспериментальными данными.

Цель работы. Цель работы состояла в исследовании температурных и угловых зависимостей ширины линии ЭПР в соединениях Cs_2CuCl_4 и $(2{,}3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ с целью определения параметров анизотропных спин-спиновых взаимодействий ионов меди Cu^{2+} и расчете спин-спиновых корреляционных функций в двух вариантах описания: в квазиклассическом приближении Фишера и квантово-механическом описании с расцеплением уравнения движения по методу Кондо-Ямаджи.

Научная новизна диссертации состоит в следующих результатах:

1. Основным источником уширения линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 в области температур $T_{CW} < T < 120$ K является однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории.
2. На достаточно высоких частотах наблюдения (27 ГГц и 34 ГГц) заметное влияние на ширину линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 оказывает эффект магнитной неэквивалентности ионов меди. Это подтверждается измерениями угловых зависимостей ширины линии в области низких (4.2 K) и высоких (100 K) температур на разных частотах.
3. По угловым зависимостям ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 определены значения компонент вектора Дзялошинского-Мории (ДМ) D_a=0.33 K (6.9 ГГц), D_c=0.36 K (7.5 ГГц) и величины компонент **g**-тензоров магнитно-неэквивалентных ионов меди $g_{aa}^{(1)} = g_{aa}^{(2)} = 2.2$, $g_{bb}^{(1)} = g_{bb}^{(2)} = -2.08$, $g_{cc}^{(1)} = g_{cc}^{(2)} = -2.3$, $g_{ac}^{(1)} = -g_{ac}^{(2)} = 0.25$, $g_{ca}^{(1)} = -g_{ca}^{(2)} = -0.056$.

4. Спиновая динамика на малых волновых векторах, регистрируемая методом ЭПР в Cs_2CuCl_4, хорошо описывается моделью одномерного гейзенберговского антиферромагнетика с учетом антисимметричного спин-спинового взаимодействия.
5. Основными механизмами спин-спиновой релаксации в парамагнитной фазе кристалла DIMPY являются спин-спиновые взаимодействия антисимметричного и симметричного типов на направляющих спиновых лестниц. Причем антисимметричное взаимодействие является доминирующим.
6. По угловым зависимостям ширины линии ЭПР в кристалле DIMPY оценены параметры однородного взаимодействия ДМ $D_X = 0.21\mathrm{K}$, $D_Y = -0.20\mathrm{K}$, $D_Z = 0.11\mathrm{K}$ и симметричного анизотропного обменного взаимодействия $J_{XX} = 0.11\mathrm{K}$, $J_{YY} = -0.04\mathrm{K}$, $J_{ZZ} = -0.07\mathrm{K}$, $J_{XY} = -0.02\mathrm{K}$.
7. Найдено, что вектор Дзялошинского-Мории направлен вдоль обменных связей ионов меди на направляющих спиновых лестниц. Уникальная особенность соединения DIMPY состоит в том, что традиционное правило Кеффера для определения направления вектора ДМ не применимо. Это свидетельствует о том, что обменное взаимодействие в этом соединении реализуется по многоканальным связям.

Положения, выносимые на защиту:

1. В режиме обменного сужения и $T > J / k_B$ получено выражение для температурной зависимости ширины линии ЭПР для цепочки антиферромагнитно связанных спинов S=1/2 с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Рассмотрение проведено двумя методами: с использованием техники расцепления функций Грина по схеме Кондо-Ямаджи и в рамках модели классических спинов Фишера.
2. Экспериментально и теоретически показано, что в Cs_2CuCl_4 основным источником уширения линии ЭПР является однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории, а на достаточно высоких частотах проявляется эффект

уширения линии, усиливающийся с понижением температуры из-за магнитной неэквивалентности позиций ионов меди.

3. Уточнены значения для параметров антисимметричного обменного взаимодействия и компонент **g**-тензоров ионов меди в Cs_2CuCl_4.
4. Доказано, что основными источниками уширения линии ЭПР в $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ являются однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории и анизотропное симметричное обменное взаимодействие вдоль направляющих спиновых лестниц.
5. Получены оценки для параметров анизотропных обменных взаимодействий в $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$.

Научная и практическая значимость работы. Полученные результаты являются принципиально новыми и вносят значимый вклад в понимание спиновой динамики соединений Cs_2CuCl_4 и $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$. Результаты работы могут быть использованы при исследовании физических свойств новых материалов, написании методических работ по лабораторному практикуму, постановке дипломных и аспирантских работ.

Достоверность результатов работы обеспечена их непротиворечивостью с установленными ранее и опубликованными в научной литературе экспериментальными фактами и теоретическими представлениями. Достоверность экспериментальных результатов обеспечена комплексным характером исследования и их многократной повторяемостью, достоверность теоретического описания – использованием современных подходов в физике твердого тела и соответствием экспериментальным результатам.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на XXII международной конференции НМММ (Астрахань, 17 – 21 сентября 2012), Международной конференции MR-70, посвященной 70-летию открытия ЭПР (Казань, 23 – 27 июня 2014), на XXXVII совещании по физике низких температур НТ-37 (Казань, 29 июня – 3 июля 2015), на XVIII международной молодежной научной школе «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение» (Казань, 26-30 октября 2015), на ежегодных конференциях Института физики

Казанского федерального университета и открытом семинаре Института физических проблем им. П.Л. Капицы РАН.

Публикации. Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 3-х научных статьях, входящих в перечень ВАК [Physical Review B (две), Известия РАН] и в 4-х тезисах российских и международных конференций.

Личный вклад автора состоит в:

- проведении измерений спектров ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 на частотах 18 и 27 ГГц, обработке и анализе экспериментальных данных;
- расчете спин-спиновых корреляционных функций и температурной зависимости ширины линии ЭПР в рамках квазиклассического приближения Фишера и методом функций Грина для антиферромагнитной гейзенберговской цепочки со спином S=1/2 с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории;
- расчете и моделировании угловой зависимости ширины линии ЭПР в кристалле $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$;

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, а также приложения и списка цитируемой литературы со 106 источниками. Диссертация изложена на 112 страницах, содержит 26 иллюстраций и 3 таблицы.

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, формулируются цели и задачи.

В **первой главе** обсуждаются современные подходы для описания ширины и положения резонансной линии в магнитно-концентрированных низкоразмерных структурах, приводится описание установки.

Вторая глава посвящена вычислению спин-спиновых корреляционных функций в рамках квазиклассического приближения Фишера и квантово-механического подхода методом функций Грина для антиферромагнитной гейзенберговской цепочки спинов с S=1/2. Результаты вычислений используются для расчета температурной зависимости ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4.

Третья глава посвящена исследованию соединения Cs_2CuCl_4. Приводятся результаты измерений спектров ЭПР в парамагнитной фазе Cs_2CuCl_4, анализируются угловые и температурные зависимости ширины линии ЭПР на различных частотах. По угловым зависимостям ширины линии производится оценка величины однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории и компонент тензора гиромагнитного отношения, рассчитывается температурная зависимость ширины линии ЭПР.

В **четвертой главе** обсуждаются результаты измерений спектров ЭПР в $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$, анализируются источники спин-спиновой релаксации, моделируются угловые зависимости ширины линии ЭПР и оцениваются параметры анизотропных обменных взаимодействий.

В **заключении** формулируются результаты диссертационной работы, приводится список опубликованных работ.

Глава 1. ЭПР в низкоразмерных магнитных структурах

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было открыто в 1944 году Завойским Е.К. в Казанском государственном университете [10]. Сигнал электронной парамагнитной абсорбции впервые удалось зарегистрировать в парамагнитных солях ионов переходных металлов [11]. За этим фундаментальным открытием последовали множество экспериментальных исследований по магнитной релаксации, обнаружение новых эффектов резонансного поглощения. Написаны монографии, посвященные теоретическим основам и методам исследования магнитного резонанса [12], [13]. Метод ЭПР служит не только мощным и «тонким» инструментом в физике фундаментальных исследований вещества, но и широко применяется в различных областях науки как биология, химия, медицина и т.д.

Исторически одними из первых объектов исследования методом ЭПР были магнитно-разбавленные системы, такие как растворы, порошки, стекла. В связи с чем на сегодняшний день ЭПР в магнитно-разбавленных системах является наиболее изученной областью магнитного резонанса. В последние годы метод ЭПР также нашел применение для изучения магнитно-концентрированных систем.

В низкоразмерных магнитно-концентрированных системах сигнал ЭПР регистрируется от всей системы обменно-связанных спинов и наблюдается благодаря наличию изотропного обменного взаимодействия между магнитными ионами, которое сужает линию ЭПР, а ширина линии определяется анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями. Спектроскопия ЭПР оказалась весьма эффективным методом исследования низкоразмерных магнитных структур. Подробный обзор и последние достижения ЭПР в этой области можно найти в работе [14].

1.1 Ширина резонансной линии

1.1.1 Обменное сужение

Явление обменного сужения резонансной линии играет ключевую роль в теории магнитного резонанса концентрированных магнетиков. Впервые о возможности сужения резонансной линии в системе обменно-связанных спинов говорилось еще в 1947 году в работе Гортера и Ван Флека [15], а годом позже Ван Флек дал этому явлению математическое обоснование [16]. Обобщенная теория обменного сужения линии ЭПР была представлена в 1953 году Андерсеном и Вейссом [17], в рамках которой спиновая динамика системы рассматривалась как стохастический процесс движения спинов.

Суть эффекта обменного сужения можно понять, если рассмотреть типичный для магнитно-концентрированных систем спиновый гамильтониан

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{an} + \mathcal{H}_{Z}, \tag{1.1}$$

где $\mathcal{H}_{iso} = \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ – изотропное обменное взаимодействие, $\mathcal{H}_{an}$ – анизотропная часть гамильтониана, в общем случае включающая в себя различные спин-спиновые взаимодействия, приводящие к уширению резонансной линии. Сейчас ограничиваться каким-то конкретным типом спин-спинового взаимодействия не будем, более детальное рассмотрение источников спин-спиновой релаксации будет дано в §1.1.2. $\mathcal{H}_Z$ – взаимодействие Зеемана. Здесь же полезно будет сказать, что принципиальным отличием магнитно-концентрированных систем от магнитно-разбавленных является доминирующее над $\mathcal{H}_{an} + \mathcal{H}_Z$ изотропное обменное взаимодействие $\mathcal{H}_{iso}$. В магнитно-разбавленных системах преобладающей является энергия Зеемана.

Уравнение движения для полного спина $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ системы с гамильтонианом (1.1) запишется как

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \mathbf{S}] = \frac{i}{\hbar}\left([\mathcal{H}_Z, \mathbf{S}] + [\mathcal{H}_{an}, \mathbf{S}]\right). \tag{1.2}$$

Изотропное обменное взаимодействие коммутирует с полным спином системы $[\mathcal{H}_{iso},\mathbf{S}]=0$, поэтому не вызывает флуктуации спина, наоборот, оно стремится подавить их, модулируя все локальные поля с характерной частотой $\omega_{ex}\simeq|J|/\hbar$, значительно превышающей резонансную частоту наблюдения ω_{res}, и приводит к сужению резонансной линии. В концентрированных магнетиках параметр изотропного обмена составляет $J/k_B = 10^0$-10^3 K. Эффект обменного сужения качественно схож с механизмом сужения резонансной линии ЯМР из-за теплового движения атомов в жидкостях и твердых телах [18].

Отметим, что вне зависимости от природы анизотропного спин-спинового взаимодействия, $\mathcal{H}_{an}$ всегда можно представить в виде суммы секулярной (диагональной) и несекулярной (недиагональной) частей по спиновым переменным. В этой связи в режиме сильного обменного сужения ($\omega_{ex}>\omega_{res}$) крайне важно учитывать несекулярную часть $\mathcal{H}_{an}$. Несмотря на то, что несекулярная часть представляет собой сателлитные линии на кратных резонансных частотах $\pm\omega_{res}$, $\pm 2\omega_{res}$, ... вдали от резонанса, ее вклад в уширение линии оказывается существенным. В частности, для диполь-дипольного механизма уширения линии такой вклад приводит к возрастанию ширины линии в 10/3 раз (так называемый «эффект 10/3»). Прямое подтверждение этому было найдено в работе [19] при исследовании частотной зависимости ширины линии в пниктидах $Gd_xY_{1-x}P$, $Gd_xSc_{1-x}P$и $Gd_xY_{1-x}As$ (x=0.2,0.4,0.6,0.8,1).

Явное влияние изотропного обменного взаимодействия на ширину линии будет рассмотрено в §1.1.4 при вычислении моментов формы линии, что позволяет оценить эффект обменного сужения.

1.1.2 Механизмы спин-спиновой релаксации

В соединениях с ионами группы железа с S>1/2 основным источником уширения линии ЭПР, как правило, является *одноионная анизотропия*

$$\mathcal{H}_{CF}=\sum_{\alpha,\beta=x,y,z}\lambda_{\alpha\beta}S^{\alpha}S^{\beta}, \tag{1.3}$$

связанная с начальным расщеплением основного состояния магнитного иона в результате совместного действия кристаллического поля и спин-орбитального (СО) взаимодействия. В частности, ступенчатое изменение температурной зависимости ширины линии ЭПР вблизи структурного фазового перехода в манганите $La_{0.82}Ca_{0.18}MnO_3$ связано с эффектом одноионной анизотропии [20].

Особое место в ряду источников спин-спиновой релаксации в магнитно-концентрированных средах занимают анизотропные взаимодействия обменного типа. Представления о них базируются на механизме «суперобмена» Андерсона [21], в котором электрон может совершать виртуальные перескоки с одного магнитного центра на другой через связующие их диамагнитные (мостиковые) ионы. Механизм «суперобмена» описывает изотропный обмен $\mathcal{H}_{iso}$ двух магнитных центров. Анизотропия же возникает при дополнительном учете спин-орбитальной связи между основным и возбужденными состояниями магнитных ионов. Анизотропные обменные взаимодействия бывают симметричными и антисимметричными.

В модели двух магнитных центров антисимметричное обменное взаимодействие между ионами на узлах i и j возникает в третьем порядке теории возмущений при одновременном учете виртуальных перескоков электрона и СО взаимодействия на магнитных центрах

$$\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j). \tag{1.4}$$

Впервые существование взаимодействия в форме (1.4) было отмечено Дзялошинским [22], а микроскопически обосновано Морией [23]. Он показал, что модуль вектора **D** пропорционален параметру спин-орбитальной связи. Это антисимметричное взаимодействие называют *взаимодействием Дзялошинского-Мории* (ДМ), а вектор $\mathbf{D}_{ij}$ – вектором Дзялошинского-Мории. Встречаются спиновые цепочки с сонаправленными векторами ДМ [однородное взаимодействие ДМ, ($\mathbf{D}_{i,i+1} = \mathbf{D}_{i-1,i}$)] или альтернированными [альтернированное взаимодействие ДМ, ($\mathbf{D}_{i,i+1} = -\mathbf{D}_{i-1,i}$)].

Симметричное обменное взаимодействие между ионами на узлах i и j возникает в четвертом порядке теории возмущений при одновременном рассмотрении перескоков электронов и двукратном учете СО взаимодействия

$$\mathcal{H}_{SAE} = \mathbf{S}_i \hat{\mathbf{A}}_{ij} \mathbf{S}_j, \tag{1.5}$$

где $\hat{\mathbf{A}}_{ij}$ представляет уже параметрический тензор симметричного обмена с компонентами $J_{\eta\gamma}$, удовлетворяющими условиям $J_{\eta\gamma} = J_{\gamma\eta}$ и $Sp(J_{\eta\gamma}) = 0$. При этом величины $J_{\eta\gamma}$ пропорциональны квадрату параметра спин-орбитальной связи. Впервые механизм симметричного обмена для ионов со спинами S=1/2 был рассмотрен Блини и Бауэрсом [24], а позже обобщен на случай произвольных спинов [25].

Феноменологическое правило для определения направления вектора ДМ в модели двух магнитных центров, связанных через диамагнитный ион (лиганд), предложено Кеффером [26]: $\mathbf{D} \propto (\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2)$, где $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$ – единичные вектора, соединяющие магнитные центры (1 и 2) с диамагнитным ионом. Это правило микроскопически обосновано Москвиным и Бострем [27]. Взаимодействие Дзялошинского-Мории (ДМ) эффективно, если пара магнитных ионов не имеет центра инверсии [23]. В противном случае $\mathbf{D}_{ij} = 0$, и тогда более эффективным механизмом спин-спиновой релаксации может оказаться симметричное анизотропное обменное взаимодействие, например, как в кристалле $LiCuVO_4$ [28]. Однако стоит сказать, что симметричное обменное взаимодействие может превосходить антисимметричное. Такой случай имеет место в кристалле $CuGeO_3$ [29] и показывает, что преобладание того или иного процесса обменного типа сильно зависит как от величин интегралов перескока, так и от возможных путей обмена (эффект квантовой интерференции «суперобмена» [30]) между магнитными ионами через связующие их диамагнитные ионы и геометрии связей.

Дополнительным источником уширения линии может являться *диполь-дипольное взаимодействие*

$$\mathcal{H}_{DD} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left\{ 3\frac{(\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} - \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j \right\}, \tag{1.6}$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между магнитными центрами с магнитными моментами $\boldsymbol{\mu}_i = \mu_B \hat{\mathbf{g}}_i \mathbf{S}_i$ и $\boldsymbol{\mu}_j = \mu_B \hat{\mathbf{g}}_j \mathbf{S}_j$. В концентрированных магнетиках это взаимодействие обычно не играет определяющей роли в уширении линии ЭПР. Типичная оценка ширины линии за счет диполь-дипольного (ДД) взаимодействия в высокотемпературном пределе составляет $\Delta H_{DD} \sim 10^{-1} - 10^1$ Э, тогда как наблюдаемая ширина линии в магнитно-концентрированных соединениях на порядок, два больше [31].

Влияние ДД взаимодействия на уширение линии является значительным в магнитно-разбавленных системах. Соответствующая оценка для ширины линии по порядку величины может достигать 10^2-10^3 Э [12]. Поэтому для того, чтобы, к примеру, наблюдать сверхтонкую и суперсверхтонкую структуру в резонансных спектрах подобных соединений приходилось прибегать к замещению части парамагнитных ионов на подходящие диамагнитные с целью уменьшить влияние ДД взаимодействия. В концентрированных магнитных системах из-за сильного изотропного обменного взаимодействия вклад ДД взаимодействия в ширину линии ЭПР оказывается подавленным.

Уширение линии может быть вызвано наличием магнитно неэквивалентных позиций ионов в элементарной ячейке кристалла, т.е. так называемым *анизотропным зеемановским взаимодействием*

$$\mathcal{H}_{AZ} = \mu_B \mathbf{H} \hat{\mathbf{g}}_i \mathbf{S}_i + \mu_B \mathbf{H} \hat{\mathbf{g}}_j \mathbf{S}_j. \tag{1.7}$$

В режиме сильного изотропного обмена ($\omega_{ex} > \omega_{res}$) между двумя центрами с неэквивалентными тензорами $\hat{\mathbf{g}}_i$ и $\hat{\mathbf{g}}_j$ сигнал ЭПР представляет собой одиночную обменно-суженную линию на среднем g-факторе $(\hat{\mathbf{g}}_i + \hat{\mathbf{g}}_j)/2$. Оценка ширины линии в случае изотропных неэквивалентных тензоров в пределе высоких температур дается выражением [29]

$$\Delta H_{AZ} \approx (\Delta g / g)^2 \frac{g\mu_B H_{res}^2}{|J|} \approx 34.3 \frac{(\Delta g / g)^2}{g} \frac{\nu_{res}^2[\text{ГГц}]}{|J|[\text{K}]}, \tag{1.8}$$

где $\Delta g = (g_i\text{-}g_j)/2$ – разность g-факторов, J – параметр изотропного обмена между двумя центрами. Интересно отметить здесь, что характерной особенностью эффекта является квадратичная зависимость от частоты наблюдения $\omega_{res} = g\mu_B H_{res}/\hbar$. На практике эта особенность позволяет выявить наличие магнитно-неэквивалентных парамагнитных центров в исследуемом веществе, а также оценить параметр изотропного обмена J, проводя измерения спектров на разных частотах [32]. Оценка ширины линии по формуле (1.8) для не такой уж очень большой величины отношения $\Delta g/g \sim 0.1$ и в то же время не очень малой величины изотропного обмена J=10 K в W-диапазоне (95 ГГц) дает порядок 10^2 Э. Например, в квазиодномерном антиферромагнетике $CuSb_2O_6$ вклад в ширину линии $\Delta H_{AZ} = 140$ Э наблюдался в Q-диапазоне (34 ГГц) и при этом $\Delta g/g \sim 0.2$, J=2.8 K [33].

Исследования большого ряда низкоразмерных магнитно-концентрированных соединений методом ЭПР спектроскопии показывают, что наиболее существенными источниками уширения линии в таких системах являются спин-спиновые анизотропные взаимодействия обменного типа [31].

1.1.3 Теория Кубо-Томиты

В 1954 году Кубо и Томитой была представлена общая теория магнитно-резонансного поглощения вещества [34], [35], являющаяся квантово-механической формулировкой стохастической теории обменного сужения линии ЭПР Андерсона и Вейсса.

В основе теории Кубо и Томиты (КТ) лежит понятие о *тензоре магнитной релаксации* $\hat{\varphi}(t - t_0)$ [1)]. Согласно КТ в линейном приближении по полю $\mathbf{H}_1$ тензор

[1)] Описывает восстановление намагниченности образца $<\mathbf{M}(t)> - <\mathbf{M}> = \hat{\varphi}(t - t_0)\mathbf{H}_1$ после мгновенного отключения постоянного магнитного поля $\mathbf{H_1}$ в момент времени t_0, а при $t \le t_0$ задает тензор статической восприимчивости $\chi_0 = \hat{\varphi}(0)$.

магнитной релаксации записывается как

$$\hat{\varphi}(t-t_0)=\int_0^{\beta} d\lambda < e^{\lambda\mathcal{H}}\mathbf{M}(t-t_0)e^{-\lambda\mathcal{H}}\mathbf{M}> -\beta<\mathbf{M}><\mathbf{M}>, \tag{1.9}$$

где $\beta=1/k_BT$, $\mathbf{M}(\tau)=\exp(i\tau\mathcal{H}/\hbar)\mathbf{M}\exp(-i\tau\mathcal{H}/\hbar)$ – оператор магнитного момента **M** в представлении Гейзенберга, <…> – равновесное среднее для системы, описываемой гамильтонианом $\mathcal{H}$ в отсутствии поля $\mathbf{H_1}$. Форму записи (1.9) для операторов $\mathbf{M}(t-t_0)$ и **M** называют их *скалярным произведением в смысле Кубо*.

Отметим, что выражение (1.9) является точным с точки зрения квантовой механики и при часто выполняемом на практике условии, когда разница уровней энергий E_n и E_m состояний гамильтониана $\mathcal{H}$ много меньше тепловой энергии

$$|E_n-E_m|\beta\ll 1, \tag{1.10}$$

может быть упрощено

$$\hat{\varphi}(\tau)=\beta\left(<\{\mathbf{M}(\tau)\mathbf{M}\}>-<\mathbf{M}><\mathbf{M}>\right), \tag{1.11}$$

где фигурные скобки означают симметризованное произведение операторов $\left\{\mathbf{M}(\tau)\mathbf{M}\right\}=\left(\mathbf{M}(\tau)\mathbf{M}+\mathbf{M}\mathbf{M}(\tau)\right)/2$. Такая запись подчеркивает, что тензор релаксации является вещественным и симметричным $\hat{\varphi}_{\alpha\beta}(\tau)=\hat{\varphi}_{\beta\alpha}(-\tau)$.

Рассмотрим отклик системы, описываемой спиновым гамильтонианом $\mathcal{H}$ (1.1), на воздействие линейно-поляризованного (вдоль оси x) магнитного поля $\mathbf{H}_1(t)=\mathbf{H}_1\cos\omega t$. Будем считать, что постоянное магнитное поле направлено вдоль оси z и $\mathcal{H}_Z=g\mu_BH_0S^z=\hbar\omega_0S^z$. Тогда комплексная магнитная восприимчивость согласно КТ

$$\chi(\omega)=\chi_0-i\omega\int_0^{\infty}d\tau\,\varphi(\tau)e^{-i\omega\tau}, \tag{1.12}$$

а нормированная форма линии поглощения, принимая во внимание известные соотношения Крамерса-Кронига, есть

$$f(\omega)=\frac{I(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty}d\omega' I(\omega')}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}d\tau G(\tau)e^{-i(\omega-\omega_0)\tau}, \tag{1.13}$$

$$G(\tau)=\frac{<\{S^x_{\text{int}}(\tau)S^x\}>}{<\{S^xS^x\}>}, \tag{1.14}$$

где в последнем выражении учтено, что $[\mathcal{H}_{iso},S^x]=0$ и равновесное значение поперечной составляющей намагниченности $<M^x>\equiv -g\mu_B<S^x>=0$. Оператор $S^x_{\text{int}}(\tau)$ записан в представлении взаимодействия. Полный гамильтониан разделяется на две части: $\mathcal{H}_0=\mathcal{H}_{iso}+\mathcal{H}_Z$ и $\mathcal{H}_{an}$. Рассматривая вторую часть в качестве малого возмущения по отношению к $\mathcal{H}_0$, можно представить $S^x_{\text{int}}(\tau)$ в виде

$$S^x_{\text{int}}(\tau)=S^x+\sum_{n=1}^{\infty}(i\hbar)^2\int_0^{\tau}dt_n\int_0^{t_n}dt_{n-1}...\int_0^{t_2}dt_1[S^x;\mathcal{H}_{an}(-t_1),...,\mathcal{H}_{an}(-t_n)], \tag{1.15}$$

где $\mathcal{H}_{an}(t)=\exp(it\mathcal{H}_0/\hbar)\mathcal{H}_{an}\exp(-it\mathcal{H}_0/\hbar)$, $[A;B,C,...,K]=[[...[[A,B],C]...]K]$.

В нулевом приближении ($\mathcal{H}_{an}=0$) форма линии (1.13) представляет собой δ-функцию с центром на резонансной частоте ω_0 (частота Лармора). В первом приближении [слагаемое с n=1 в (1.15)] дает сдвиг этой δ-функции из-за влияния $\mathcal{H}_{an}$. Эффект магнитной анизотропии на положение резонансной линии будет рассмотрен в §1.2. Приближение во втором порядке по взаимодействию $\mathcal{H}_{an}$ [слагаемое с n=2 в (1.15)] дает функцию релаксации в виде

$$G(\tau)=\exp\left[-\int_0^{\tau}(\tau-\xi)\psi(\xi)d\xi\right], \tag{1.16}$$

$$\psi(t)=\frac{<[S^x,\mathcal{H}_{an}(t)][\mathcal{H}_{an},S^x]>}{\hbar^2<S^xS^x>}, \tag{1.17}$$

определяет форму резонансной линии и её ширину. Как это будет видно в следующем параграфе, корреляционная функция (1.17) в момент времени $t=0$ есть второй момент линии $M_2=\psi(0)$, обусловленный $\mathcal{H}_{an}$. Оператор изотропного обменного взаимодействия $\mathcal{H}_{iso}$ коммутирует с полным спином и поэтому явного влияния на M_2 не оказывает. Однако изотропный обмен определяет временную зависимость корреляционной функции $\psi(t)$, спадающую с характерным временем

$\tau_{ex} = 2\pi\omega_{ex}^{-1} \simeq \hbar / |J|$. На языке модели случайной частотной модуляции Андерсона сказанное выше означает, что взаимодействие $\mathcal{H}_{an}$ определяет амплитуду флуктуации частоты относительно ω_0.

Форма линии может быть найдена без явного знания о временной зависимости корреляционной функции (1.17) в двух предельных случаях: $\psi(0)^{1/2} \gg \omega_{ex}$ и $\psi(0)^{1/2} \ll \omega_{ex}$. В первом случае получаем

$$G(\tau) = \exp\left[-\psi(0)\int_0^{\tau}(\tau-\xi)d\xi\right] \approx \exp\left[-\psi(0)\frac{\tau^2}{2}\right] \qquad (1.18)$$

и *гауссову форму линии*

$$f_G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\psi(0)}}\exp\left[-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\psi(0)}\right] \qquad (1.19)$$

с шириной $\Delta\omega_{1/2} = \sqrt{\psi(0) 2\ln 2}$. Это позволяет выразить физический смысл условия $\psi(0)^{1/2} \gg \omega_{ex}$, как если бы ширина линии, вызванная взаимодействием $\mathcal{H}_{an}$, во много раз превосходила бы обменную частоту ω_{ex}. В противном случае будем иметь

$$G(\tau) = \exp\left[-\tau\int_0^{\infty}\psi(0)d\xi\right] \approx \exp\left[-\tau\psi(0)\tau_{ex}\right] \qquad (1.20)$$

и *лоренцеву форму линии*

$$I_L(\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{\Delta\omega_{1/2}}{(\omega-\omega_0)^2 + \Delta\omega_{1/2}^2} \qquad (1.21)$$

с шириной

$$\Delta\omega_{1/2} = \psi(0)\tau_{ex} \qquad (1.22)$$

или то же самое в полевых единицах

$$\Delta H = \frac{\hbar^2 M_2}{g\mu_B |J|}, \qquad M_2 = \frac{<[S^x, \mathcal{H}_{an}][\mathcal{H}_{an}, S^x]>}{\hbar^2 <S^x S^x>}. \qquad (1.23)$$

Выражение (1.23) часто используется для оценки параметров анизотропных взаимодействия в магнитно-концентрированных соединениях по экспериментально измеренной ширине линии ЭПР при высоких температурах [31]. Эта методика подразумевает предварительный расчет второго момента M_2 через параметры спин-спиновых взаимодействий при различных ориентациях кристалла относительно внешнего магнитного поля. При этом значение J определяется по температурному ходу магнитной восприимчивости.

Попытки улучшить теорию Кубо-Томиты предпринимались рядом авторов. Дальнейшее развитие теория магнитного резонанса получила в работах Мори и Кавасаки [36]. Современное представление этой теории в рамках формализма проекционных операторов Цванцига-Мори приведено в [37], [38]. Такой подход позволил избавиться от необходимости представления резонансной линии в виде приближения суммы ряда теории возмущений (1.15). Однако отметим, что при всей строгости теории Мори и Кавасаки, ее приложение к проблеме уширения линии ЭПР может быть рассмотрено лишь при определенных допущениях. Например, результат Кубо и Томиты для ширины линии (1.23) следует из этой теории при одновременном выполнении самосогласованного приближения (Q=1, см. §1.2.2), высокотемпературного (1.10) и приближения коротких времен корреляций.

В 2003 году Шукруном и соавторами [39] была предпринята попытка развить теорию ширины линии ЭПР в рамках формализма проекционных операторов для широкой области температур, но достичь определенного результата не удалось. Полезным же оказалось приложение формализма Мори к проблеме описания частот магнитного резонанса (см. §1.2.2).

1.1.4 Метод моментов

Метод моментов является удобным способом расчета ширины линии в теории магнитного резонанса. Так же как и теория Кубо и Томиты, метод моментов позволяет учесть спин-спиновые взаимодействия между магнитными центрами, не производя вычислений энергетического спектра, однако обязательного знания функции релаксации при этом не требуется. Анализ формы линии ЭПР методом моментов впервые был выполнен Ван Флеком [16] и на сегодня в теории ЭПР такой подход широко используется [12].

В качестве типичных кривых, описывающих форму линии ЭПР, обычно пользуются двумя типами функций: гауссовой $f_G(\omega)$ и лоренцевой $f_L(\omega)$ [см. формулы (1.19) и (1.21)]. Важными характеристиками формы линии являются ее моменты. *k*-й момент формы линии $f(\omega)$ относительно резонансной частоты ω_{res} определяется формулой

$$M_k = \int_0^{\infty} (\omega - \omega_{res})^k f(\omega) d\omega, \tag{1.24}$$

где $f(\omega) = f_G(\omega), f_L(\omega)$.

Положим $\omega - \omega_{res} = u$, $f(\omega) = f(u + \omega_{res}) = \overline{f}(\omega)$ и рассмотрим обратное Фурье преобразование (1.13)

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \overline{f}(\omega) e^{iu\tau}. \tag{1.25}$$

Разложим функцию релаксации (1.25) в ряд Тейлора вблизи точки $\tau = 0$:

$$G(\tau) = G(0) + \tau \left(\frac{dG}{d\tau} \right)_{\tau=0} + \tau^2 \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 G}{d\tau^2} \right)_{\tau=0} + \ldots \tag{1.26}$$

и, сравнивая с выражением (1.24), получим, что

$$\left(\frac{d^k G}{d\tau^k} \right)_{\tau=0} = i^k M_k. \tag{1.27}$$

Следовательно, если известны все моменты M_k, то может быть восстановлена функция формы $f(\omega)$. Причем для симметричной относительно ω_{res} функции $f(\omega)$ необходимо знать только четные моменты, нулевой момент дает интегральную интенсивность формы линии.

Путем прямого вычисления M_2 и M_4 по формуле (1.24) можно получить выражения для ширины линии

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{M_2^3}{M_4}} \tag{1.28}$$

для лоренцевой формы линии и

$$\Delta\omega_{1/2} = \sqrt{6\ln 2}\sqrt{\frac{M_2^3}{M_4}} \tag{1.29}$$

для гауссовой формы линии. Таким образом, для расчета ширины линии достаточно знать 2-й и 4-й моменты формы линии, выражения для которых можно получить из теории Ван Флека [16].

Второй момент в соответствии с формулой (1.24) может быть определен как $M_2 = <(\omega - \omega_{res})^2>$. Вследствие симметрии формы линии $f(\omega)$ средняя частота $<\omega>$ равна резонансной частоте ω_{res} и поэтому

$$M_2 = <\omega^2> - \omega_0^2. \tag{1.30}$$

Пусть спиновая система описывается гамильтонианом $\mathcal{H}$ (1.1) с зеемановской энергией с магнитным полем, направленным вдоль оси *z*, а переменное магнитное поле направлено вдоль оси *x*. Переход между двумя уровнями n и n' будет характеризоваться частотой $\omega_{n,n'} = (\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_{n'})/\hbar$ и вероятностью перехода, пропорциональной $|<n|S^x|n'>|^2$. Тогда для первого слагаемого в формуле (1.30) получим

$$<\omega^2> = \frac{\sum\limits_{n,n'} \omega_{n,n'}^2 |<n|S^x|n'>|^2}{\sum\limits_{n,n'} |<n|S^x|n'>|^2}. \tag{1.31}$$

Приведем его к более простому виду. Полагая, что матрица исходного гамильтониана $\mathcal{H}$ диагональна, числитель в выражении (1.31) можно записать как

$$\begin{aligned} &\sum_{n,n'} \omega_{n,n'}^2 <n|S^x|n'><n'|S^x|n> = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2}\sum_{n,n'} <n|\mathcal{H}S^x - S^x\mathcal{H}|n'><n'|\mathcal{H}S^x - S^x\mathcal{H}|n> = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} Sp\left([\mathcal{H}, S^x]^2\right), \end{aligned} \tag{1.32}$$

а знаменатель равен

$$\sum_{n,n'} |<n|S^x|n'>|^2 = \sum_{n,n'} <n|S^x|n'><n'|S^x|n> = Sp\left(S^{x2}\right). \tag{1.33}$$

Так как обменное взаимодействие $\mathcal{H}_{iso}$ коммутирует с оператором спина, т.е. $[\mathcal{H}_{iso}, S^x] = 0$, для 2-го момента формы линии получаем

$$M_2 = -\frac{1}{\hbar^2}\frac{Sp\left([\mathcal{H}_{an}, S^x]^2\right)}{Sp\left(S^{x2}\right)}. \tag{1.34}$$

Аналогичным образом находятся высшие моменты. В компактном виде выражения для всех моментов записываются единой формулой

$$M_{2n} = \frac{(-1)^n}{\hbar^{2n} < S^{x2} >} < [\underbrace{\mathcal{H},[\mathcal{H},[...,[\mathcal{H}}_{n\ \text{раз}}, S^x]...]^2 >, \ \ n = 1, 2, \dots . \tag{1.35}$$

Для расчета ширины линии по формулам (1.28) и (1.29) выражения для 2-го и 4-го моментов (1.35) удобно записывать через круговые компоненты оператора спина $S^{\pm} = S^x \pm iS^y$:

$$M_2 = \frac{< [\mathcal{H}_{an}, S^+][S^-, \mathcal{H}_{an}] >}{\hbar^2 < S^+ S^- >} \tag{1.36}$$

и

$$M_4 = \frac{< [\mathcal{H}_{iso},[\mathcal{H}_{an}, S^+]][[S^-, \mathcal{H}_{an}], \mathcal{H}_{iso},] >}{\hbar^4 < S^+ S^- >} \tag{1.37}$$

с учетом того, что, как правило, $\mathcal{H}_{iso} \gg \mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_{an}$. Важно отметить, что в формулах (1.36) и (1.37) предполагается сонаправленность внешнего постоянного магнитного поля вдоль оси z.

Расчет ширины линии заключается в вычислении спин-спиновых корреляционных функций: четверных во 2-ом моменте

$$< S_m^{\mu} S_k^{\alpha} S_i^{\beta} S_j^{\gamma} > \tag{1.38}$$

и шестерных в 4-ом моменте

$$< S_m^{\mu} S_k^{\alpha} S_i^{\beta} S_j^{\gamma} S_n^{\lambda} S_p^{\eta} >, \tag{1.39}$$

где $\mu, \alpha, \beta, \gamma, \lambda, \eta = x, y, z$, а нижние индексы нумеруют все возможные позиции магнитных центров.

Вычисление корреляционных функций (1.38) и (1.39) является наиболее простым в высокотемпературном приближении $T \gg J / k_B$. В этом случае магнитными корреляциями между спинами можно пренебречь и вычисление корреляторов (1.38) и (1.39) сводится к рассмотрению только одноузельных парных $< S_i^\alpha S_i^\alpha >$, четверных и шестерных корреляторов, которые находятся достаточно просто [12]. Например, для спиновой цепочки, описываемой гамильтонианом

$$\mathcal{H} = J\sum_i \mathbf{S}_i\mathbf{S}_{i+1} + \mathcal{H}_{an} + \mu_B \mathbf{H}\hat{\mathbf{g}}\mathbf{S}, \tag{1.40}$$

второй и четвертый моменты линии в высокотемпературном приближении из-за однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории (1.4) есть

$$M_2 = \frac{4}{3}xD^2(\alpha,\beta), \quad M_4 = J^2\frac{2}{3}x\left(\frac{8}{3}x-1\right)D^2(\alpha,\beta), \tag{1.41}$$

где $x = S(S+1)$, $D^2(\alpha,\beta) = (D_x^2 + D_y^2 + 2D_z^2)/4$ и

$$\begin{aligned} D_x &= D_X\cos\beta\cos\alpha + D_Y\cos\beta\sin\alpha - D_Z\sin\beta, \\ D_y &= D_Y\cos\alpha - D_X\sin\alpha, \\ D_z &= D_X\sin\beta\cos\alpha + D_Y\sin\beta\sin\alpha + D_Z\cos\beta, \end{aligned} \tag{1.42}$$

$$\cos\alpha = \frac{G_x}{\sqrt{G_x^2+G_y^2}}, \cos\beta = \frac{G_z}{|\mathbf{G}|}, \mathbf{G} = \hat{\mathbf{g}}\cdot\mathbf{n}. \tag{1.43}$$

Здесь α и β – азимутальный и полярный углы соответственно, определяющие лабораторную систему координат *xyz* относительно кристаллической системы координат *XYZ*[1)]. В лабораторной системе координат постоянное магнитное поле направлено вдоль оси *z*, а энергия Зеемана приводится к диагональному виду $g(\theta,\varphi)\mu_B HS^z$ с эффективным g-фактором

$$g(\theta,\varphi) = |\mathbf{G}|, \tag{1.44}$$

где углы θ и φ задают направление магнитного поля в кристаллографической системе координат: $n_X = \sin\theta\cos\varphi$, $n_Y = \sin\theta\sin\varphi, n_Z = \cos\theta$.

В случае симметричного обменного взаимодействия (1.5) выражения для второго и четвертого моментов формы линии можно найти в работах [29], [32].

[1)] Угол α отсчитывается от направления оси X [$\alpha = \angle(X,x)$], угол β – от направления оси Z [$\beta = \angle(Z,z)$].

Угловая зависимость моментов формы линии определяет анизотропию ее ширины. Сопоставление экспериментальных данных по угловой зависимости ширины линии ЭПР с рассчитанными выражениями по методу моментов при различных ориентациях кристалла относительно внешнего магнитного поля позволяет определить микроскопические параметры спин-спиновых взаимодействий и получить информацию о локальной симметрии окружения парамагнитного центра. Такая методика является весьма удобной и достаточно информативной. При этом удобно рассматривать случай высоких температур, так как при этом выражения для моментов линии рассчитываются особенно просто.

Если не ограничиваться высокотемпературным приближением, то необходимо знание спиновых корреляционных функций (1.38) и (1.39) при конечных значениях температуры. В низкоразмерных магнетиках имеется широкий интервал температур $T \gtrsim J / k_B$, где важную роль играют спиновые корреляции ближнего порядка («short-range order correlations»). Впервые эффект «short-range order» был рассмотрен Нагатой и Тазуке [40], [41] и позволил объяснить особенности температурной зависимости положения и ширины резонансной линии в магнитно-концентрированных солях. Независимо от Нагата и Тазуке, неотъемлемая роль спиновых корреляций в уширении линии ЭПР в магнитно-концентрированных системах была отмечена в работах Сооса [42]. В настоящей работе метод моментов будет применен для описания температурной зависимости ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4.

1.1.5 Квантово-полевой подход (Ошикава и Аффлек)

Существенный прогресс в развитии теории ЭПР в низкоразмерных магнитных системах был достигнут в 2002 году Ошикавой и Аффлеком (ОА) [43]. Ими была разработана теория ЭПР в антиферромагнитных спиновых цепочках с S=1/2 в низкотемпературном режиме ($T << J / k_B$) [44], используя методы теории поля (бозонизацию и применение диаграммной техники Фейнмана-Дайсона [45]). Теория ОА является пертурбативной, также как и традиционные подходы, Кубо-

Томита и Мори-Кавасаки (§1.1.3), а также метод моментов (§1.1.4), поскольку использует формализм собственной энергии («self-energy») Фейнмана-Дайсона, аналогом которой является «матрица памяти» Мори. По этой же причине необходимости делать предположение о виде функции релаксации (формы линии) не возникает[1)].

Несмотря на ограниченность областью низких температур, теория ОА позволила получить качественно новые представления об особенностях ЭПР в низкоразмерных системах. Детали теории ОА достаточно доступно изложены в указанной выше литературе, поэтому подробно останавливаться на выкладках теории не будем и приведем лишь фундаментально значимые ее результаты.

В случае, когда уширение линии ЭПР вызвано одним источником спин-спиновой релаксации, анизотропия ширины линии не зависит от температуры

$$\Delta H(\theta,\varphi,T) = f(T)\cdot \Delta H(\theta,\varphi,\infty), \tag{1.45}$$

где вид функции $f(T)$ разный для конкретного источника спин-спиновой релаксации. Этот результат позволил уверенно использовать традиционные подходы ЭПР в высокотемпературном приближении для извлечения величин параметров спиновой анизотропии из экспериментальных угловых зависимостей ширины линии [31], [46].

В качестве источников уширения линии ЭПР Ошикавой и Аффлеком были рассмотрены *спин-спиновая анизотропия симметричного типа* (обменная или диполь-дипольная) и так называемое поперечное «*альтернированное поле*» («transverse staggered field»). Последний имеет вид зеемановского взаимодействия $\mathcal{H}_{SF} = h\sum(-1)^i S_i^n$ с эффективным поперечным магнитным полем $\mathbf{h}\perp\mathbf{H}$, индуцируемым внешним постоянным магнитным полем $\mathbf{H}$. Эффективное поле $\mathbf{h}$ возникает из-за альтернированного взаимодействия Дзялошинского-Мории (ДМ) (1.4), которое в случае произвольного вектора $\mathbf{D}_i = (-1)^i\mathbf{D}$ создает эффективное поле $\mathbf{h} = (\mathbf{D}\times\mathbf{H})/2J$. Для взаимодействия симметричного типа, $\delta\sum S_i^n S_{i+1}^n$ (независимо от ориентации магнитного поля $\mathbf{H}$ относительно направления $\mathbf{n}$

[1)] Резонансная форма линии близка к лоренцевой в режиме обменного сужения.

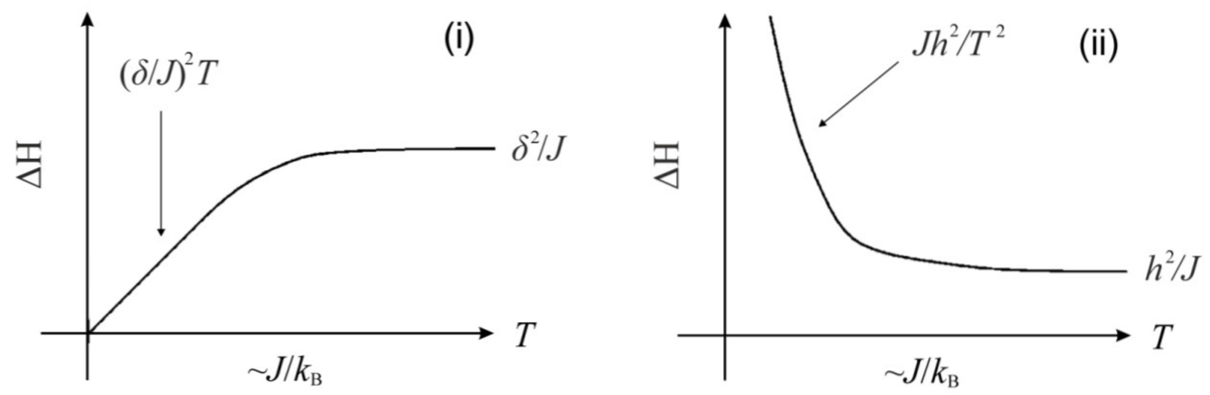

Рисунок 1.1 – Температурный ход ширины линии ЭПР в антиферромагнитной спиновой цепочке S=1/2 согласно теории Ошикавы и Аффлека [43]: (i) для спиновой анизотропии симметричного типа $\delta\sum S_i^n S_{i+1}^n$, (ii) для поперечного «альтернированного поля», $h\sum(-1)^i S_i^n$, $\mathbf{n}\perp\mathbf{H}$.

анизотропии), теория ОА предсказывает уширение линии ЭПР, $\Delta H \propto T$, а для поперечного «альтернированного поля» наоборот – сужение линии, $\Delta H \propto T^{-2}$, с ростом температуры (Рис. 1.1). В пределе $T \to \infty$ ширина линии стремится к своим высокотемпературным пределам $\Delta H(\infty) = \delta^2 / J$ и $\Delta H(\infty) = h^2 / J$ в соответствии с теорией Кубо-Томиты.

Предсказанное ОА низкотемпературное асимптотическое поведение ширины линии ЭПР качественно подтвердилось на примере ряда квазиодномерных антиферромагнетиков с S=1/2: $KCuF_3$, $CuGeO_3$, NaV_2O_5 и $Cu(C_6H_5CO_2)_2$ [43], [47]. Однородное взаимодействие ДМ в рамках теории ОА не рассматривалось. В §3.3 мы рассчитываем температурную зависимость ширины линии ЭПР для одномерного гейзенберговского антиферромагнетика со спином S=1/2 с однородным взаимодействием ДМ – ширина линии уменьшается с ростом температуры и следует высокотемпературной асимптотике $\Delta H \propto T^{-1}$ при $T > J / k_B$, что находит свое экспериментальное подтверждение в соединениях Cs_2CuCl_4 (см. §3.2.2) и $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ (см. §4.2.3).

1.2 Резонансное поле. g-фактор

1.2.1 Формула Нагата-Тазуке

Проблема описания положения резонансной линии является одной из главных фундаментальных задач теории ЭПР. В общем смысле причиной смещения резонансной линии является действие внутренних локальных магнитных полей на парамагнитный ион. Как бы это не показалось удивительным, имеющиеся на данное время микроскопические подходы для описания резонансной частоты ЭПР базируются на одной фундаментальной формуле Нагаты и Тазуке (НТ)

$$\hbar\omega = \frac{<[S^-,[S^+,\mathcal{H}]]>}{2<S^z>}, \tag{1.46}$$

где $<...>$ означает термодинамическое среднее для полного гамильтониана $\mathcal{H}$ с постоянным магнитным полем, направленным вдоль оси z. Выражение (1.46) было получено еще в 1962 году Канамори и Тачики [48] в рамках приближения матрицы плотности и легло в основу теории Нагаты и Тазуке [40], использовавших для ее вычисления квазиклассическое приближение Фишера [49] для спин-спиновых корреляционных функций спиновых цепочек.

Выражение (1.46) справедливо для произвольных значений температур и позволяет рассчитать сдвиг линии, связанный с $\mathcal{H}_{an}$ [43]. При этом можно убедиться, что взаимодействие Дзялошинского-Мории не дает вклада в сдвиг резонансной частоты.

Одним из важных результатов, полученных НТ в рамках квазиклассического приближения Фишера для спиновых корреляций, является то, что в антиферромагнитной цепочке со спин-спиновой анизотропией симметричного типа эффективный g-фактор демонстрирует качественно разный температурный ход в случаях, когда постоянное магнитное поле ориентировано вдоль и перпендикулярно спиновой цепочке. Такой эффект объясняет наблюдения в $LiCuVO_4$ с симметричным обменом [28], в $CsMnCl_32H_2O$ и TMMC с диполь-дипольным взаимодействием [41]. Наличие же в цепочке магнитно-неэквивалентных спинов, согласно НТ [50], к такой особенности в температурной зависимости эффективного g-фактора не приводит.

Вообще говоря, можно усомниться в применимости квазиклассического приближения для расчета спин-спиновых корреляционных функций, входящих в (1.46). Это обстоятельство побудило авторов работы [51] провести строгий квантово-механический расчет сдвига резонансной линии в антиферромагнитной цепочке со спином S=1/2. Расчет резонансной частоты был выполнен методом анзац Бете для симметричного обменного взаимодействия. Сопоставление точного результата и квазиклассического, на примере соединения $LiCuVO_4$, показало количественное отличие лишь в области низких температур $T \lesssim J / k_B = 45$ K.

1.2.2 Связь резонансной частоты с главными значениями тензора магнитной восприимчивости

С точки зрения формализма Мори эволюция любой системы может быть представлена реальной динамикой и «проекционной» динамикой описываемых физических величин [38]. Рассматривая в качестве физической величины полный магнитный момент $\mathbf{M}(t)$ системы, описываемой неким гамильтонианом $\mathcal{H}$, уравнение движения

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = i\hat{L}\mathbf{M}(t) \tag{1.47}$$

(где $\hat{L} = \hbar^{-1}[\mathcal{H},...]$ – супероператор Лиувилля) может быть представлено точно в форме обобщенного уравнения Ланжевена [37], [38]

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = i\hat{\boldsymbol{\omega}}\mathbf{M}(t) - \int_0^t d\tau \hat{\mathbf{K}}(\tau)\mathbf{M}(t-\tau) + \mathbf{F}^Q(t). \tag{1.48}$$

Центральную роль в описании динамики системы в рамках формализма Мори играет *обобщенная стохастическая сила Ланжевена*

$$\mathbf{F}^Q(t) = e^{i\hat{Q}\hat{L}t} i\hat{Q}\hat{L}\mathbf{M}, \tag{1.49}$$

эволюция которой определяется «проекционной динамикой» так, что в любой момент времени является ортогональной магнитному моменту

$$(\mathbf{M}^*, \mathbf{F}^Q(t)) = 0, \qquad (1.50)$$

где скобки (...) означают скалярное произведение в смысле Кубо (1.9), $\hat{Q}$ – оператор проектирования на ортогональное дополнение оператора магнитного момента $\mathbf{M}$. Динамические корреляции стохастических сил Ланжевена образуют *матрицу памяти*

$$\hat{\mathbf{K}}(\tau) = (\mathbf{F}^{Q*}, \mathbf{F}^Q(\tau))(\mathbf{M}^*, \mathbf{M})^{-1}, \qquad (1.51)$$

в которой содержится вся информация о релаксационных процессах в магнитной системе и является обобщением флуктуационно-диссипативной теоремы, связывающей отклик системы и ее термодинамические флуктуации.

Нахождение матрицы памяти и извлечение из нее таких важных характеристик резонансного поглощении, как форма линии, ее ширина в зависимости от поля, частоты и температуры являются все еще неразрешенной проблемой в физике конденсированного состояния [39], [52]. Некоторые классические приложения метода проекционных операторов Цванцига-Мори, как и основы самого метода, могут быть найдены в монографии Фаткуллина [53].

Гораздо проще дело обстоит с отысканием резонансных частот системы, интересующих нас в данном параграфе. Линейный член в правой части (1.48) обычно называют частотной матрицей

$$\hat{\boldsymbol{\omega}} = (\mathbf{M}^*, \hat{L}\mathbf{M})(\mathbf{M}^*, \mathbf{M})^{-1}, \qquad (1.52)$$

так как она определяет нормальные моды коллективных возбуждений системы.

Рассматривая компоненты намагниченности системы $M^\alpha = g_\alpha \mu_B S^\alpha$ в главных осях тензора намагниченности

$$< M^\alpha >= H_\alpha \chi_{\alpha\beta} = g_\alpha^2 \mu_B^2 (S^{\alpha*}, S^\beta)\delta_{\alpha,\beta} H_\alpha, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \qquad (1.53)$$

и используя операторное тождество Кубо [35]

$$(\hat{L}A, B) = -\hbar < [A, B] >, \qquad (1.54)$$

для собственных значений частотной матрицы (1.52) получаем [54]

$$(\hbar\omega)^2 = \mu_B^2 \left\{ \frac{g_x^2 g_y^2}{g_z^2 \chi_{xx}\chi_{yy}} \chi_{zz}^2 H_z^2 + \frac{g_y^2 g_z^2}{g_x^2 \chi_{zz}\chi_{yy}} \chi_{xx}^2 H_x^2 + \frac{g_x^2 g_z^2}{g_y^2 \chi_{zz}\chi_{xx}} \chi_y^2 H_y^2 \right\}. \quad (1.55)$$

Выражение (1.55) является естественным обобщением результатов для положения резонансной линии, полученных ранее в работах [39], [55]. Подставляя в формулу (1.55) восприимчивость Кюри-Вейсса

$$\chi_\alpha = g_\alpha^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3k_B(T+\theta_\alpha)}, \quad (1.56)$$

полагая, что $\theta_x = \theta_y = \theta_z$, а компоненты магнитного поля $H_x = H\sin\theta\cos\varphi$, $H_y = H\sin\theta\sin\varphi$, $H_z = H\cos\theta$, приходим к известному соотношению для угловой зависимости положения резонансной линии ЭПР

$$\frac{\hbar\omega}{\mu_B H} = \sqrt{g_x^2 \sin^2\theta\cos^2\varphi + g_y^2 \sin^2\theta\sin^2\varphi + g_z^2 \cos^2\theta}. \quad (1.57)$$

Связь частоты со статической магнитной восприимчивостью (1.55) позволила успешно воспроизвести температурную зависимость эффективного g-фактора линии ЭПР в кристалле $CuGeO_3$ [54]. Однако отметим, что формула (1.55) дает хорошее соответствие между статической восприимчивостью и эффективным g-фактором в том случае, если эти характеристики были измерены в одном и том же образце.

1.3 Методика эксперимента. Описание установки

Измерения спектров ЭПР на частотах 18 ГГц и 27 ГГц в соединении Cs_2CuCl_4 были проведены нами в лаборатории Института физических проблем им. П.Л. Капицы на спектрометре проходного типа с двойной (амплитудной и частотной) модуляцией СВЧ поля, криостатом охлаждения ^{4}He со сверхпроводящим соленоидом [56]. Принципиальная схема установки приведена на Рис. 1.2.

Для более точной настройки частоты генератора СВЧ на резонансную частоту применялась частотная модуляция ~ 200 кГц СВЧ излучения. С целью усиления полезного сигнала использовалась внутренняя амплитудная модуляция меандром с частотой ~ 1 кГц. Модулированное СВЧ излучение по волноводу подается в резонатор с образцом. Часть СВЧ энергии поглощается образцом, а оставшаяся на выходе регистрируется квадратичным детектором. Для увеличения соотношения «сигнал/шум» использовалась техника синхронного детектирования («Lock-in»). Далее усиленный сигнал обрабатывается по специализированной программе ESR 2.0[1)], написанной в среде программирования LabView.

Наблюдаемый на детекторе сигнал, вышедший из резонатора, связан с мнимой частью восприимчивости $\chi''(H)$ соотношением [57]

$$\Delta P(H) = P_0 - P_{abs}(H) = \frac{P_0}{\left(1 + \dfrac{4\pi\chi''(H)Q_0\eta}{1+\beta}\right)^2}, \tag{1.58}$$

где P_0 – мощность на детекторе в отсутствии резонанса, Q_0 – добротность ненагруженного резонатора, η – коэффициент заполнения резонатора[2)], β – коэффициент связи СВЧ генератора с ненагруженным резонатором.

Полагая, что связь СВЧ генератора с резонатором является оптимальной ($\beta = 1$), из выражения (1.58) в случае слабого поглощения χ'' или малых размеров образца следует, что прошедшая через резонатор мощность пропорциональна χ''

$$\Delta P(H) = P_0\left(1 - 4\pi\chi''(H)Q_0\eta\right). \tag{1.59}$$

Для описания экспериментальных данных в настоящей работе использовалось следующее выражение [57]:

$$\Delta P(H) = a(1 + k\cdot H)\left[\begin{array}{l} 1 - \dfrac{b + f\cdot(H - H_{res})}{1 + [(H - H_{res})/\Delta H]^2} \\ - \dfrac{b - f\cdot(H + H_{res})}{1 + [(H + H_{res})/\Delta H]^2} \end{array}\right], \tag{1.60}$$

где линейный множитель с коэффициентами a и k учитывает возможный неконтролируемый дрейф сигнала, возникающий из-за временной нестабильности

[1)] Автор программы ESR 2.0 – Глазков В.Н. (Институт физических проблем им. П.Л. Капицы).

[2)] $\eta = \int_{обр.} H^2_{СВЧ} dH \Big/ \int_{рез.} H^2_{СВЧ} dH$.

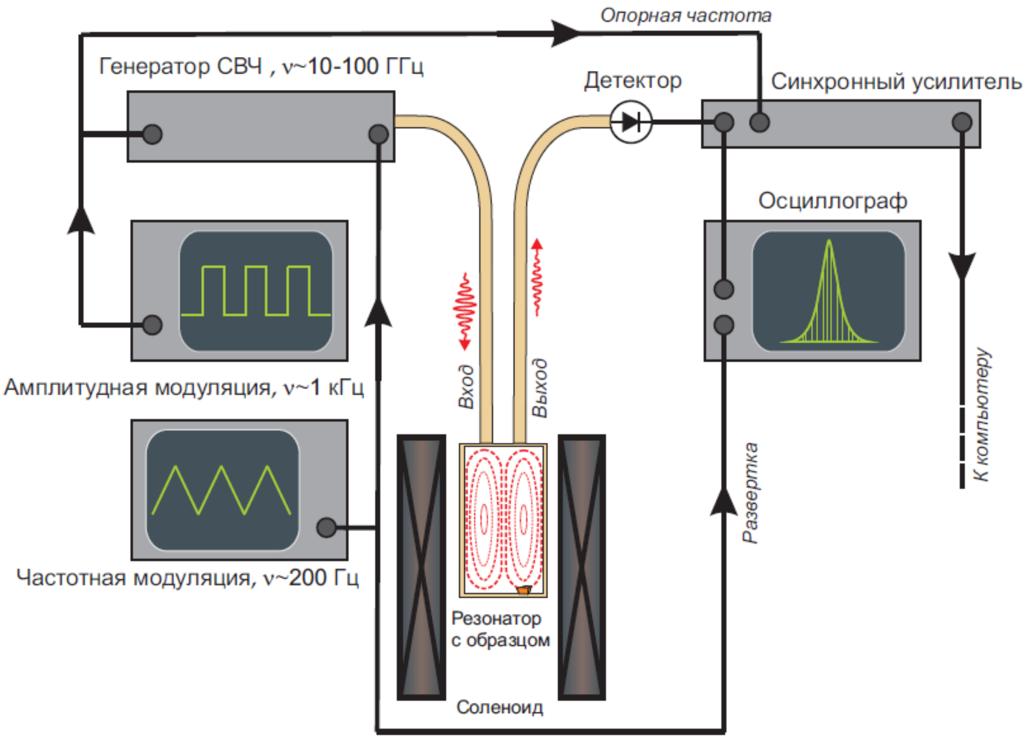

Рисунок 1.2 – Принципиальная схема многочастотного ЭПР спектрометра на микроволновой частоте с двойной модуляцией [56]. Регистрируется мощность СВЧ, прошедшая через резонатор с образцом в зависимости от внешнего постоянного магнитного поля соленоида.

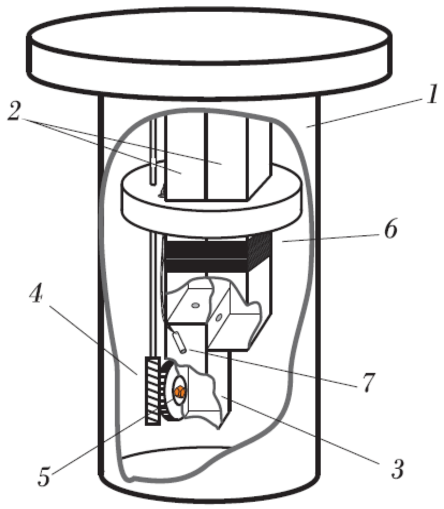

Рисунок 1.3 – Экспериментальная ячейка с поворотным механизмом [56]. Цифрами обозначены: 1 – вакуумная рубашка, 2 – волноводы, 3 – резонатор, 4 – вращательный механизм, 5 – образец, 6 – обмотка нагревателя, 7 – термометр.

электрических узлов экспериментальной установки во время ее работы; множитель f учитывает возможное влияние дисперсионной части магнитной восприимчивости $\chi'(H)$, множитель b определяет амплитуду поглощения.

Измерения спектров ЭПР в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей образца осуществлялись при помощи вращательного механизма, на платформу которого крепились исследуемые образцы. Погрешность установки угла не более 3°. Экспериментальная ячейка с вращательным механизмом изображена на Рис. 1.3.

Калибровка спектрометра проводилась по сигналу ЭПР от образца дифенилпикрилгидразила (ДФПГ, g=2.0036). Изменение температуры образца относительно гелиевой ванны осуществлялось контролируемым пропусканием тока через обмотку нагревателя. Температура образца измерялась термометром сопротивления, установленным на резонаторе.

Глава 2. Спин-спиновые корреляционные функции

В настоящей главе рассматриваются подходы, позволяющие получить аналитические выражения для расчета температурных зависимостей спиновых корреляционных функций, играющие важную роль в термодинамике низкоразмерных магнитных структур. Расчет температурных зависимостей спиновых корреляций в магнитно-концентрированных системах является весьма непростой задачей. Однако в случае магнитных структур с пониженной размерностью оказывается вполне решаемой. В рамках данной главы будут обсуждаться два подхода: квазиклассическое приближение Фишера и квантово-механический расчет методом функций Грина. Оба подхода будут использованы для расчета температурной зависимости ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4.

2.1 Классическая модель спинов (Фишер)

При описании термодинамических характеристик физических систем полезно иметь предварительные результаты, полученные в квазиклассическом приближении. Это связано с простотой получаемых выражений, их аналитичностью и возможностью проводить быстрые предварительные оценки физических величин, находить их высокотемпературные асимптотики. Квазиклассическое приближение Фишера [49] позволяет получить простые аналитические выражения для температурных зависимостей спиновых корреляционных функций.

2.1.1 Парные спиновые корреляционные функции

В модели Фишера каждый спин $\mathbf{S}_i$ на i-ом узле магнитной цепочки представляется единичным вектором $\mathbf{s}_i = \mathbf{S}_i / \sqrt{S(S+1)}$, а спиновый гамильтониан для цепочки со спином S во внешнем постоянном магнитном поле $\mathbf{H}$ записывается в виде

$$\mathcal{H} = -\tilde{J}/2\sum_{i=1}^{N}\mathbf{s}_i\mathbf{s}_{i-1} - \mu_B\tilde{g}/2\sum_{i=0}^{N}\mathbf{H}\mathbf{s}_i, \tag{2.1}$$

где $\tilde{J}/2 = JS(S+1)$, $\tilde{g}/2 = g\sqrt{S(S+1)}$, J – параметр изотропного обменного взаимодействия, N+1 – число спинов в цепочке, g – фактор спектроскопического расщепления, μ_B – магнетон Бора. Причем в случае антиферромагнитного взаимодействия $J < 0$, а ферромагнитного – $J > 0$.

Парная спиновая корреляционная функция $< s_i^\alpha s_{i+l}^\alpha > (\alpha = x, y, z)$ рассчитывается следующим образом:

$$< s_i^\alpha s_{i+l}^\alpha > = \frac{1}{Z_N}\int\frac{d\Omega_0}{4\pi}\ldots\int\frac{d\Omega_N}{4\pi}s_i^\alpha s_{i+l}^\alpha \exp\left[K\sum_{j=1}^{N}\mathbf{s}_j\mathbf{s}_{j-1} + M\sum_{j=1}^{N}\mathbf{H}\mathbf{s}_j\right], \tag{2.2}$$

где

$$Z_N = \int\frac{d\Omega_0}{4\pi}\int\frac{d\Omega_1}{4\pi}\ldots\int\frac{d\Omega_N}{4\pi}\exp\left[K\sum_{i=1}^{N}\mathbf{s}_i\mathbf{s}_{i-1} + M\sum_{i=1}^{N}\mathbf{H}\mathbf{s}_i\right] \tag{2.3}$$

– статистическая сумма. Для компактности дальнейших вычислений вводятся обозначения

$$K = \tilde{J}/2k_BT, \quad M = \mu_B\tilde{g}/2k_BT. \tag{2.4}$$

Расчет парной спиновой корреляционной функции (2.2), как и статистической суммы (2.3), заключается в вычислении N-кратного интеграла по угловым переменным, который сводится к последовательному вычислению одночастичных интегралов. При этом используют следующие рекуррентные соотношения между угловыми переменными спинов $\mathbf{s}_j$ и $\mathbf{s}_{j+1}$ [40]:

$$\begin{aligned}
&\cos\Theta_j = \cos\Theta_{j+1}\cos\theta_j + \sin\Theta_{j+1}\sin\theta_j\cos\varphi_j,\\
&\sin\Theta_j\cos\Phi_j = \sin\Theta_{j+1}\cos\Phi_{j+1}\cos\theta_j - \cos\Theta_{j+1}\cos\Phi_{j+1}\sin\theta_j\cos\varphi_j -\\
&-\sin\Phi_{j+1}\sin\theta_j\sin\varphi_j,\\
&\sin\Theta_j\sin\Phi_j = \sin\Theta_{j+1}\sin\Phi_{j+1}\cos\theta_j - \cos\Theta_{j+1}\sin\Phi_{j+1}\sin\theta_j\cos\varphi_j +\\
&+\cos\Phi_{j+1}\sin\theta_j\sin\varphi_j,
\end{aligned} \tag{2.5}$$

где $\Theta_j, \Phi_j\,(\Theta_{j+1}, \Phi_{j+1})$ – сферические координаты спина $\mathbf{s}_j\,(\mathbf{s}_{j+1})$, θ_j, φ_j – полярный и азимутальный углы спина $\mathbf{s}_j$, задающие взаимную ориентацию спинов $\mathbf{s}_j$ и $\mathbf{s}_{j+1}$ в системе координат с полярной осью, совпадающей с направлением вектора $\mathbf{s}_{j+1}$ (см. Рис. 2.1).

Статистическая сумма (2.3) в отсутствии магнитного поля записывается в виде

$$Z_N = \int \frac{d\Omega_0}{4\pi} \prod_{i=1}^{N} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \exp\left[K cos\theta_i\right] \sin\theta_i d\theta_i = \left[\frac{shK}{K}\right]^N . \tag{2.6}$$

В нулевом магнитном поле ($\mathbf{H} = 0$) из формулы для парной корреляционной функции (2.2), с учетом (2.5), вытекают важные соотношения:

$$< s_i^x s_j^x > = < s_i^y s_j^y > = < s_i^z s_j^z >, \ \forall i, j, \tag{2.7}$$

$$< s_i^{\alpha 2} > = 1/3, \alpha = x, y, z, \tag{2.8}$$

$$< s_i^{\alpha} s_j^{\beta} > = 0, \forall i, j, \ \alpha \neq \beta. \tag{2.9}$$

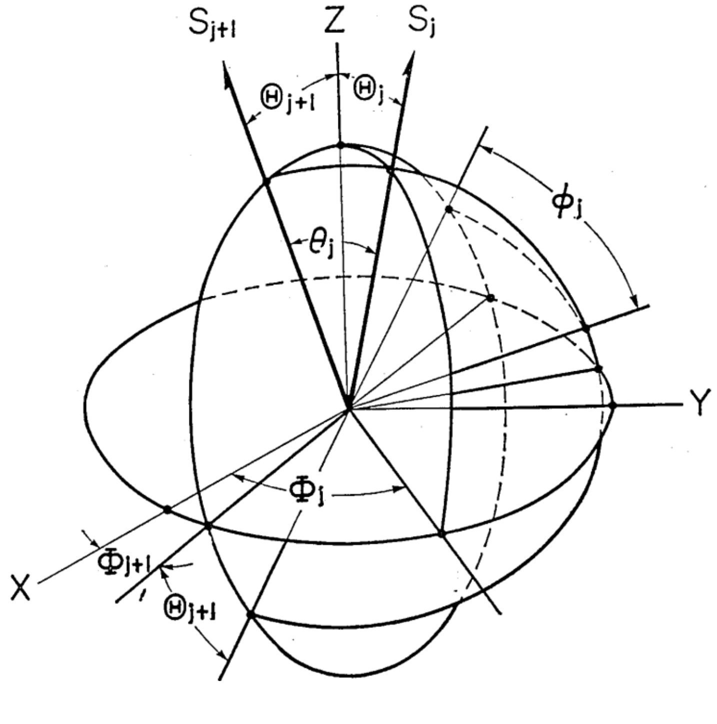

Рисунок 2.1 – Графическое изображение геометрической связи векторов $\mathbf{s}_j$ и $\mathbf{s}_{j+1}$ [51].

Отсутствие корреляций между ортогональными компонентами проекций спинов (2.9) является очевидным. Более того, в классическом рассмотрении выражение (2.9) на одном узле (*j*=*i*) остается верным и в случае $\mathbf{H} \neq 0$. Квадратичная компонента проекции отдельно взятого спина (2.8) является постоянной величиной и не зависит от температуры, что является следствием так называемого «правила сумм».

Соотношение (2.7) прямым образом связано с инвариантностью изотропной части спинового гамильтониана (2.1) относительно вращения. Это свойство помогает выразить парные корреляции спинов на разных узлах:

$$\begin{aligned} < s_i^\alpha s_{i+l}^\alpha > &= Z_N^{-1} \int \frac{d\Omega_0}{4\pi} \ldots \int \frac{d\Omega_N}{4\pi} s_i^\alpha s_{i+l}^\alpha \exp\left[K \sum_{j=1}^{N} \mathbf{s}_j \mathbf{s}_{j-1} \right] = \\ &= Z_l^{-1} \int \frac{d\Omega_0}{4\pi} \cos\Theta_0 \int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \ldots \int \frac{d\Omega_{l-1}}{4\pi} \exp\left[K \sum_{j=1}^{l-1} \cos\theta_j \right] \times \\ &\times \int \frac{d\Omega_l}{4\pi} \cos\Theta_l \exp\left[K\cos\theta_l \right] = < s_i^\alpha s_{i+l-1}^\alpha > \frac{1}{3} u(K), \end{aligned} \qquad (2.10)$$

где $u(K)$ – *функция Ланжевена*,

$$u(K) = \frac{K}{sh(K)} \int_0^\pi \frac{1}{2} cos\theta exp\left[Kcos\theta \right] sin\theta d\theta = \cot h(K) - 1/K. \qquad (2.11)$$

Откуда любая парная корреляционная функция между спинами на узлах i и $i \pm n$ может быть вычислена по универсальной формуле

$$C_n = < S_i^\alpha S_{i\pm n}^\alpha > = \frac{1}{3} S(S+1)\left[u(K) \right]^n, \ \alpha = x, y, z. \qquad (2.12)$$

Температурная зависимость парных корреляционных функций построена на Рис. 2.2. Видно, что спиновые корреляции (2.12) стремительно (экспоненциально) спадают с увеличением *n*. Это обстоятельство обычно характеризует явление ближнего магнитного порядка.

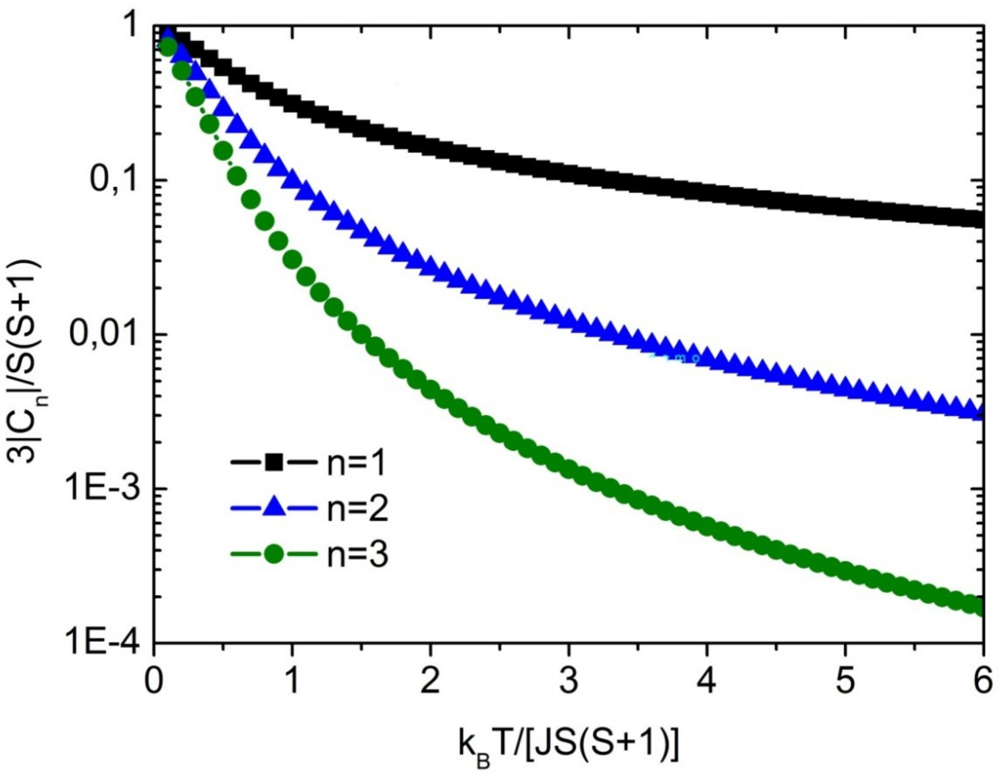

Рисунок 2.2 – Температурные зависимости парных корреляционных функций $C_n(n=1,2,3)$ для антиферромагнитной спиновой цепочки, рассчитанные нами по формуле (2.12).

2.1.2 Магнитная восприимчивость

Выражение для статистической суммы (2.6) позволяет отыскать необходимые макроскопические характеристики системы. Используя известное выражение статистической физики

$$\chi = k_B T\left[Z_N^{-1}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial H^2}\right)_{H=0} - Z_N^{-2}\left(\frac{\partial Z}{\partial H}\right)_{H=0}^2\right] \tag{2.13}$$

и формулу (2.3), находится выражение для статической спиновой восприимчивости

$$\chi_N^{\alpha\alpha}(T) = M^2\sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} < S_i^\alpha S_j^\alpha >, \tag{2.14}$$

откуда, используя (2.12), для системы в пределе большого числа спинов $N \to \infty$ получаем

$$\chi_S^{\alpha\alpha} = \chi_C \cdot \frac{1+u(K)}{1-u(K)}, \tag{2.15}$$

где $\chi_C = Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k_B T$ – восприимчивость Кюри.

Поскольку модель Фишера базируется на представлении спина как классического вектора, наилучшее ее соответствие в описании поведения реальных систем стоит ожидать при достаточно больших значениях спина S. Тем не менее, оказывается, что даже для случая $S = 1/2$ квазиклассическая модель Фишера описывает особенности спиновых корреляций в довольно широком интервале температур (см. §2.2.3).

2.1.3 Расчет четверных спиновых корреляционных функций

Систематические расчеты температурных зависимостей четверных спиновых корреляционных функций в рамках модели классических спинов Фишера были предприняты в работах Нагаты и Тазуке [40], [50]. Необходимость их вычисления возникает при описании температурных зависимостей положения резонансной линии ЭПР по формуле (1.46)[1)]. Расчет ширины линии ЭПР методом моментов также требует знания четверных корреляционных функций. Четверная корреляционная функция рассчитывается по формуле

$$< s_m^\mu s_k^\alpha s_i^\beta s_j^\gamma >= Z_N^{-1} \int \frac{d\Omega_0}{4\pi} \dots \int \frac{d\Omega_N}{4\pi} s_m^\mu s_k^\alpha s_i^\beta s_j^\gamma \exp\left[K \sum_{j=1}^{N} \mathbf{s}_j \mathbf{s}_{j-1} \right], \tag{2.16}$$
$$\alpha, \beta, \mu, \gamma = x, y, z$$

при помощи рекуррентных соотношений (2.5). В процессе выполнения данной работы мы рассчитали все возможные четверные корреляционные функции спиновой цепочки для произвольных значений индексов узлов (m, k, i, j):

[1)] Числитель выражения (1.46) содержит парные корреляционные функции в магнитном поле, которые могут быть выражены через четверные спиновые корреляторы согласно [40].

$$< s_m^\mu s_k^\mu s_i^\mu s_j^\mu >= \frac{1}{9} u^{|j-i|+k-m} \left[1 + \frac{4}{5} \upsilon^{\eta-k} \right], \ \eta = \begin{bmatrix} j, & j < i \\ i, & j > i \end{bmatrix} \tag{2.17}$$

для $\mu = x, y, z$ и $k > m; i, j > k$,

$$< s_m^\mu s_k^\mu s_i^\mu s_j^\mu >= \frac{1}{9} u^{j-i+m-k} \left[1 + \frac{4}{5} \upsilon^{k-m} \right] \tag{2.18}$$

для $\mu = x, y, z$ и $k > m; i < m; j > k$,

$$< s_m^\mu s_k^\mu s_i^\gamma s_j^\gamma >= \frac{1}{9} u^{|j-i|+k-m} \left[1 - \frac{2}{5} \upsilon^{\eta-k} \right], \ \eta = \begin{bmatrix} j, & j < i \\ i, & j > i \end{bmatrix} \tag{2.19}$$

для $\mu \neq \gamma = x, y, z$ и $k > m; i, j > k$,

$$< s_m^\mu s_k^\mu s_i^\gamma s_j^\gamma >= \frac{1}{15} u^{j-i+m-k} \upsilon^{k-m} \tag{2.20}$$

для $\mu \neq \gamma = x, y, z$ и $k > m; i < m; \ j > k$,

$$< s_m^\mu s_k^\gamma s_i^\mu s_j^\gamma >= \frac{1}{15} u^{k-m+j-i} \upsilon^{i-k} \tag{2.21}$$

для $\mu \neq \gamma = x, y, z$ и $k > m; k < i < j$, где $\upsilon(K) = 1 - 3u(K) / K$.

Выражения (2.17-2.20) обобщают, полученные ранее выражения для четверных спиновых корреляционных функций в работе Нагаты и Тазуке [40] (см. формулы А.13, А.15-А.17) на случай произвольных значений индексов *k* и *m*. Выражение (2.21) найдено в настоящей работе.

2.2 Квантово-механические корреляции

Техника функций Грина является мощным методом описания физики многочастичных систем [58]. Применительно к системам с локализованными магнитными моментами этот метод позволяет вычислить магнитную восприимчивость, спиновые корреляции и другие термодинамические функции системы при различных температурах. Для одномерной гейзенберговской модели спинов S=1/2 формализм функций Грина впервые был рассмотрен Кондо и Ямаджи [59] и затем был распространен на другие модельные спиновые системы, например, одномерный и двумерный ферромагнетик на квадратной и треугольной решетках [60], [61], двумерный фрустрированный антиферромагнетик на квадратной решетке [62], одномерный антиферромагнетик с учетом обменного взаимодействия первых и вторых ближайших соседей [63]. Во всех случаях метод функций Грина показал свою состоятельность в описании спиновой динамики систем как на качественном, так и на количественном уровнях.

2.2.1 Метод функций Грина. Расцепление Кондо-Ямаджи

Рассмотрим гамильтониан антиферромагнитной гейзенберговской цепочки со спином S=1/2

$$\mathcal{H}_{iso} = J\sum_i \mathbf{S}_i\mathbf{S}_{i+1}, \tag{2.22}$$

где J – параметр изотропного обмена между ближайшими спинами цепочки, $\mathbf{S}_i$ – оператор спина на i-ом узле цепочки, и найдем отклик системы на внешнее магнитное поле в линейном приближении

$$\chi^{+,-}(\omega,\mathbf{k}) = i\int_0^\infty e^{i\omega t} < [S^+(\mathbf{k},t), S^-(-\mathbf{k},0)] > . \tag{2.23}$$

Здесь $S^+(\mathbf{k},t)$ – фурье-образ оператора S^+ для полного спина системы $\mathbf{S} = \sum \mathbf{S}_i$ в гейзенберговском представлении, квадратные скобки – коммутатор, $<...>$ – среднее по ансамблю.

Динамическая магнитная восприимчивость (2.23) связана с двухвременной запаздывающей функцией Грина $<< S^+_\mathbf{k} \mid S^-_{-\mathbf{k}} >>_\omega$ в частотном представлении соотношением [58]

$$\chi^{+,-}(\omega,\mathbf{k}) = -<< S^+_\mathbf{k} \mid S^-_{-\mathbf{k}} >>_\omega, \tag{2.24}$$

где

$$S^+_\mathbf{k} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} S^+_i \tag{2.25}$$

– фурье-образ компоненты спина, $\mathbf{k}$–волновой вектор, N – число спинов в цепочке.

Для функции Грина $<< A \mid B >>_{\omega}$, построенной на произвольных операторах A и B, выполняется уравнение

$$\omega << A \mid B >>_{\omega} = < [A, B] > + << [A, \mathcal{H}] \mid B >>_{\omega}, \qquad (2.26)$$

где $\mathcal{H}$ – гамильтониан системы. Необходимые корреляционные функции вычисляются по правилу (спектральная теорема [58]):

$$< BA > = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{<< A \mid B >>_{\omega + i\varepsilon} - << A \mid B >>_{\omega - i\varepsilon}}{\exp(\omega / k_B T)}, \qquad (2.27)$$

где T – температура, k_B – постоянная Больцмана.

Применим уравнение (2.26) с гамильтонианом (2.22) ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_{iso}$) для запаздывающей функции Грина $<< S_{\mathbf{k}}^{+} \mid S_{-\mathbf{k}}^{-} >>_{\omega}$ ($A = S_{\mathbf{k}}^{+}$ и $B = S_{-\mathbf{k}}^{-}$). Напомним, что в общем случае для операторов спина выполняются коммутационные соотношения

$$[S_i^{+}, S_j^{-}] = 2S_i^{z} \delta_{j,i}, \quad [S_i^{z}, S_j^{-}] = -S_i^{-} \delta_{j,i}, \quad [S_i^{z}, S_j^{+}] = S_i^{+} \delta_{j,i}, \qquad (2.28)$$

где $S_i^{\pm} = S_i^{x} \pm i S_i^{y}$, δ – дельта символ Кронекера. С учетом (2.25) и (2.28) коммутатор $[A, B]$ в правой части (2.26) преобразуется следующим образом:

$$[S_{\mathbf{k}}^{+}, S_{-\mathbf{k}}^{-}] = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} [S_i^{+}, S_j^{-}] = \frac{2}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} S_i^{z} \delta_{j,i} = 2 \sum_{i} S_i^{z}. \qquad (2.29)$$

Его среднее значение есть удвоенная спонтанная намагниченность, которая в нашем случае должна быть положена равной нулю, т.е. $< S^{z} > = 0$, из-за отсутствия дальнего порядка в системе.

Коммутирование оператора $S_{\mathbf{k}}^{+}$ с гамильтонианом (2.22) дает

$$J \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l, \rho = \pm 1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_l} (S_l^{z} S_{l+\rho}^{+} - S_l^{+} S_{l+\rho}^{z}) \qquad (2.30)$$

и, следовательно, для функции $<< S_{\mathbf{k}}^{+} \mid S_{-\mathbf{k}}^{-} >>_{\omega}$ получаем уравнение

$$\omega << S_{\mathbf{k}}^{+} \mid S_{-\mathbf{k}}^{-} >>_{\omega} = J G^{(1)}(\omega, \mathbf{k}), \qquad (2.31)$$

где

$$G^{(1)}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l, \rho = \pm 1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_l} << S_l^{z} S_{l+\rho}^{+} - S_l^{+} S_{l+\rho}^{z} \mid S_{-\mathbf{k}}^{-} >>_{\omega} \qquad (2.32)$$

– новая функция Грина высшего порядка, которую необходимо отыскать. Для этого запишем уравнение (2.26) на функцию Грина $G^{(1)}(\omega,\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned}\omega G^{(1)}(\omega,\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l,\rho=\pm1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_l} < [S_l^z S_{l+\rho}^+ - S_l^+ S_{l+\rho}^z, S_{-\mathbf{k}}^-] > + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l,\rho=\pm1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_l} << [S_l^z S_{l+\rho}^+ - S_l^+ S_{l+\rho}^z, \mathcal{H}_{iso}] \mid S_{-\mathbf{k}}^- >>_{\omega}.\end{aligned} \tag{2.33}$$

Используя выражение (2.25) и коммутационные соотношения (2.28), для первого слагаемого в правой части (2.33) находим

$$-8[1-\gamma_{\mathbf{k}}] < S_l^z S_{l\pm1}^z >, \tag{2.34}$$

где a – постоянная решетки, $\gamma_{\mathbf{k}} = \cos ka$; $< S_l^z S_{l\pm1}^z >$ – парная корреляционная функция ближайших спинов в цепочке. Отметим, что в силу симметрии гамильтониана (2.22) относительно вращения парные корреляционные функции являются сферически симметричными функциями, т.е. $< S_i^x S_j^x > = < S_i^y S_j^y > = < S_i^z S_j^z >$.

Второе слагаемое в правой части (2.33) представляет собой еще одну новую функцию Грина, строящуюся уже из трехспиновых операторов. Вообще говоря, процедура составления уравнений движения (2.26) приводит к бесконечной цепочке уравнений. В данной работе для получения замкнутой системы уравнений мы следуем Кондо и Ямаджи (КЯ) [59].

Трехузельные комбинации операторов спина, возникающие во втором слагаемом уравнения (2.33), согласно КЯ заменяются по схеме

$$\begin{aligned} &S_l^z S_{l-2}^+ S_{l-1}^z \to \alpha < S_l^z S_{l-1}^z > S_{l-2}^+, \\ &S_l^+ S_{l+1}^- S_{l-1}^+ \to \alpha \{ < S_l^+ S_{l+1}^- > S_{l-1}^+ + < S_{l+1}^- S_{l-1}^+ > S_l^+ \}, \end{aligned} \tag{2.35}$$

где α – параметр расцепления. Необходимо отметить, что при расчете коммутаторов также встречаются произведения одноузельных операторов спина. Их нужно упрощать, используя точные квантово-механические соотношения

$$\begin{aligned} &S^{\pm}S^{\mp} = 1/2 \pm S^z, \;\; S^z S^+ = -S^+ S^z = (1/2)\cdot S^+, \\ &S^- S^z = -S^z S^- = (1/2)\cdot S^-, \;\; S^{z2} = 1/2, \;\; S^{\pm}S^{\pm} = 0, \end{aligned} \tag{2.36}$$

вытекающие из свойств матриц Паули. Таким образом, соотношения (2.35) и (2.36) позволяют оборвать цепочку уравнений на функции Грина. Для второго слагаемого в правой части (2.33) имеем выражение

$$J[1-\cos ka][1+4\tilde{C}_2-4\tilde{C}_1(2\cos ka+1)] << S^{+}_{\mathbf{k}} \mid S^{-}_{-\mathbf{k}} >>_{\omega}, \tag{2.37}$$

где $\tilde{C}_n = \alpha < S^{\mu}_{l} S^{\mu}_{l\pm n} > (\mu = x, y, z)$. Разрешая уравнения (2.31), (2.33) и (2.37) относительно исходной функции Грина, окончательно получаем

$$\begin{gathered} << S^{+}_{\mathbf{k}} \mid S^{-}_{-\mathbf{k}} >>_{\omega} = -\frac{8J(1-\gamma_{\mathbf{k}})C_1}{\omega^2-\omega^2_{\mathbf{k}}}, \\ \omega^2_{\mathbf{k}} = J^2(1-\gamma_{\mathbf{k}})[1+4\tilde{C}_2-4\tilde{C}_1(2\gamma_{\mathbf{k}}+1)]. \end{gathered} \tag{2.38}$$

В случае антиферромагнитной цепочки формулу (2.38) удобно представить в другой, эквивалентной форме

$$\begin{gathered} << S^{+}_{\mathbf{k}} \mid S^{-}_{-\mathbf{k}} >>_{\omega} = \frac{8J(1-\gamma_{\mathbf{k}}) \mid C_1 \mid}{\omega^2-\omega^2_{\mathbf{k}}}, \\ \omega^2_{\mathbf{k}} = J^2(1-\gamma_{\mathbf{k}})16 \mid \tilde{C}_1 \mid [\gamma^2_{\mathbf{k}/2}+\delta-1], \end{gathered} \tag{2.39}$$

где $\delta = (1-12\tilde{C}_1+4\tilde{C}_2)/16 \mid \tilde{C}_1 \mid$ – положительная величина.

2.2.2 Вычисление парных спиновых корреляционных функций

Функция Грина (2.39) содержит три неизвестные переменные: спиновые корреляторы (C_1 и C_2) и параметр расцепления α, которые должны быть найдены самосогласованным образом. Используя спектральное представление (2.27), для функции Грина (2.39) получаем

$$< S^{+}_{\mathbf{k}} S^{-}_{-\mathbf{k}} > = \frac{J(1-\gamma_{\mathbf{k}})4 \mid C_1 \mid}{\omega_{\mathbf{k}}} cth(\omega_{\mathbf{k}} / 2k_B T), \tag{2.40}$$

где $cth(...)$ обозначает функцию гиперболического котангенса. В свою очередь корреляционная функция (2.40) и парные спиновые корреляторы связаны между собой преобразованием Фурье (2.25)

$$< S^{+}_{j} S^{-}_{m} > = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{jm}} < S^{+}_{\mathbf{k}} S^{-}_{-\mathbf{k}} >, \tag{2.41}$$

где $|\mathbf{R}_{jm}|=a(j-m)$ – расстояние между j-ом и m-ом узлами цепочки. Соотношение (2.41) позволяет получить самосогласованную систему уравнений. Первое уравнение получается, если в выражение (2.41) взять $m=j$:

$$1=\frac{2}{N}\sum_{\mathbf{k}}< S_{\mathbf{k}}^{+}S_{-\mathbf{k}}^{-} >. \tag{2.42}$$

Его обычно называют правилом сумм $< S^{z2} >=1/4$. Второе уравнение получается, если положить в (2.41) $|j-m|=1$:

$$C_1=\frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}} < S_{\mathbf{k}}^{+}S_{-\mathbf{k}}^{-} >, \tag{2.43}$$

а третье, когда $|j-m|=2$:

$$C_2=\frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}}(2\gamma_{\mathbf{k}}^2-1) < S_{\mathbf{k}}^{+}S_{-\mathbf{k}}^{-} >. \tag{2.44}$$

Умножив уравнения (2.42), (2.43) и (2.44) на α, получаем самосогласованную систему уравнений на переменные $\tilde{C}_1$, $\tilde{C}_2$ и α

$$\begin{cases} \alpha=\dfrac{2}{N}\sum\limits_{\mathbf{k}} S^{+,-}(\mathbf{k}), \\ \tilde{C}_1=\dfrac{1}{2N}\sum\limits_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}} S^{+,-}(\mathbf{k}), \\ \tilde{C}_2=\dfrac{1}{2N}\sum\limits_{\mathbf{k}}(2\gamma_{\mathbf{k}}^2-1) S^{+,-}(\mathbf{k}), \end{cases} \tag{2.45}$$

где $S^{+,-}(\mathbf{k})=\alpha < S_{\mathbf{k}}^{+}S_{-\mathbf{k}}^{-} >$.

В практических расчетах при решении системы уравнений (2.45) от суммирования по волновому вектору **k** переходят к интегрированию по зоне Бриллюэна. Тогда нахождение переменных сводится к численному решению системы интегральных уравнений с параметром $\theta=k_B T/J$. Сначала нами при фиксированном значении θ графическим способом решались два последних уравнения системы (2.45) и находились значения $\tilde{C}_1$ и $\tilde{C}_2$. Затем из первого уравнения системы вычислялось значение α. Таким образом, для каждого значения параметра θ определялся свой набор значений $\{\tilde{C}_1,\tilde{C}_2,\alpha\}$.

Отметим, что решения системы (2.45) полностью определяют фурье-образ (2.40). Поэтому любая необходимая парная корреляционная функция высшего порядка $C_n (n \geq 3)$ может быть вычислена при помощи соотношения (2.41). В настоящей работе (для вычисления 4-го момента формы линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4) такой корреляционной функцией является C_3. Рассчитанные значения функций C_1, C_2, C_3 и α для различных значений параметра θ табулированы в приложении А (таблица А.1) и графически изображены на Рис. 2.3.

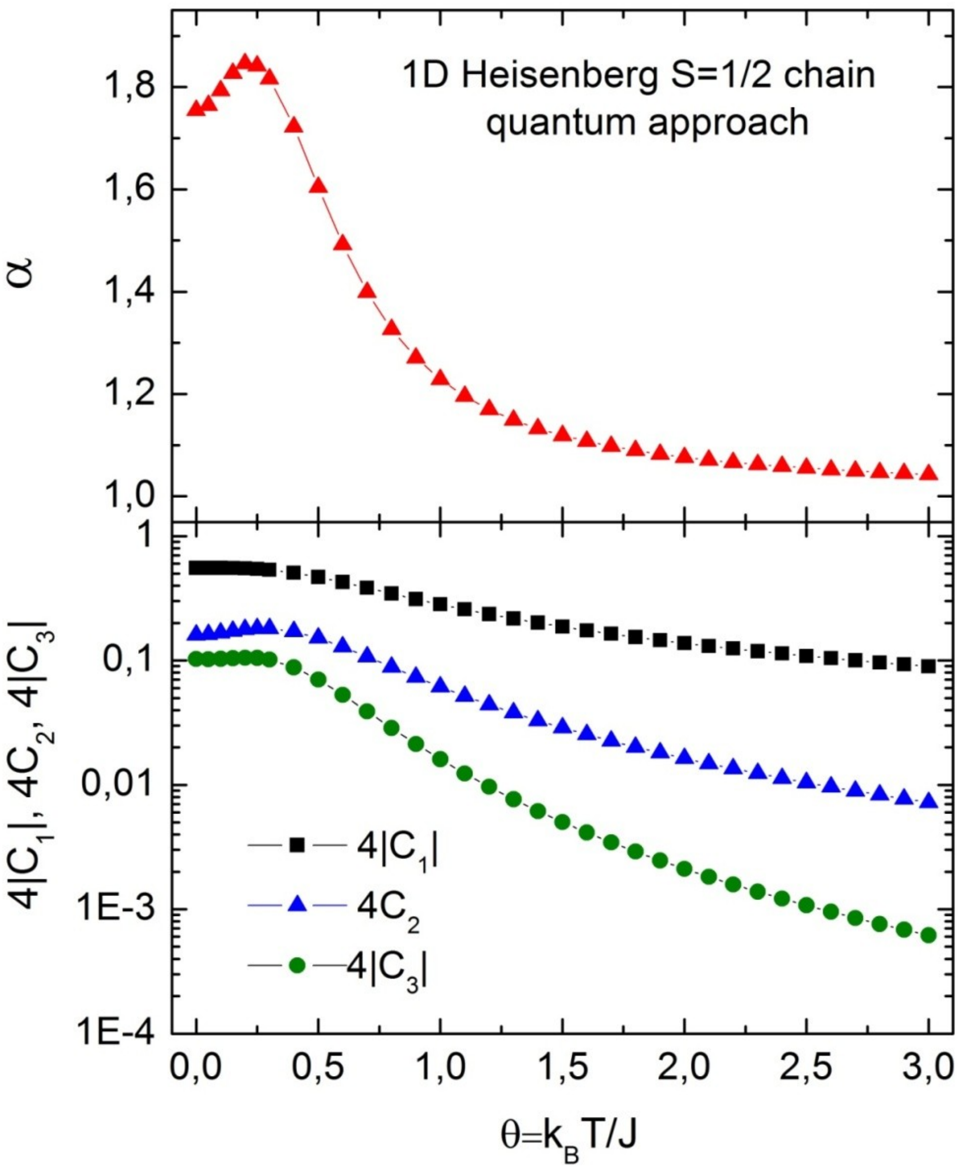

Рисунок 2.3 – Температурные зависимости парных корреляционных функций $C_n (n = 1,2,3)$ и параметра расцепления α, вычисленные по методу Кондо-Ямаджи (см. по тексту).

Температурные зависимости парных корреляционных функций, рассчитанные в рамках квазиклассической модели Фишера и квантово-механического подхода КЯ, не идентичны, но обладают качественным сходством. В обоих случаях, как и ожидается для антиферромагнетика, нечетные парные корреляционные функции $C_n (n=1,3)$ имеют отрицательный знак. При любой температуре корреляторы имеют конечное значение, что говорит об отсутствии в системе дальнего порядка и наличии в ней ближнего.

2.2.3 Магнитная восприимчивость

Формулы (2.24) и (2.38) позволяют получить выражение для статической спиновой восприимчивости

$$\chi_S(T) = \frac{1}{2}\chi^{+,-}(0,0) = \frac{4|C_1|}{J(1-12\tilde{C}_1+4\tilde{C}_2)}. \tag{2.46}$$

Для сопоставления $\chi_S(T)$ с экспериментальными данными в (2.46) необходимо ввести спектроскопический фактор расщепления g. С учетом этого и в расчете на 1 моль количество спинов получаем

$$\chi_S = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{J k_B} \frac{4|C_1|}{1-12\tilde{C}_1+4\tilde{C}_2}, \tag{2.47}$$

где J – параметр обмена [K], N_A – число Авогадро [моль$^{-1}$], μ_B – магнетон Бора [эрг/Гс], k_B – постоянная Больцмана [эрг/K]. Восприимчивость (2.47) рассчитывается при значениях корреляционных функций, вычисленных в §2.2.2.

На Рис. 2.4 на примере исследуемого в настоящей работе соединения Cs_2CuCl_4 сопоставлены экспериментальные данные по измерению магнитной восприимчивости [64] и рассчитанные по формулам (2.15) и (2.47) температурные зависимости спиновой восприимчивости. Как видно, оба подхода – квазиклассическое приближение Фишера и квантово-механический метод Кондо-Ямаджи, хорошо согласуются с экспериментом в области температур $T > 3J/k_B$. Квантово-механический подход дает лучшее соответствие с экспериментом в области температур $T \gtrsim 2J / k_B$. При расчете спиновой восприимчивости значение параметра обмена было взято $J / k_B = 4.7\,\mathrm{K}$ согласно [65].

Хорошее описание магнитной восприимчивости в Cs_2CuCl_4, получаемое в рамках модели классических спинов Фишера и квантово-механического подхода Кондо-Ямаджи, позволяет нам ожидать такое же хорошее согласие для температурной зависимости ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4, рассчитанной в главе 3, используя спиновые корреляционные функции, рассмотренные в данной главе.

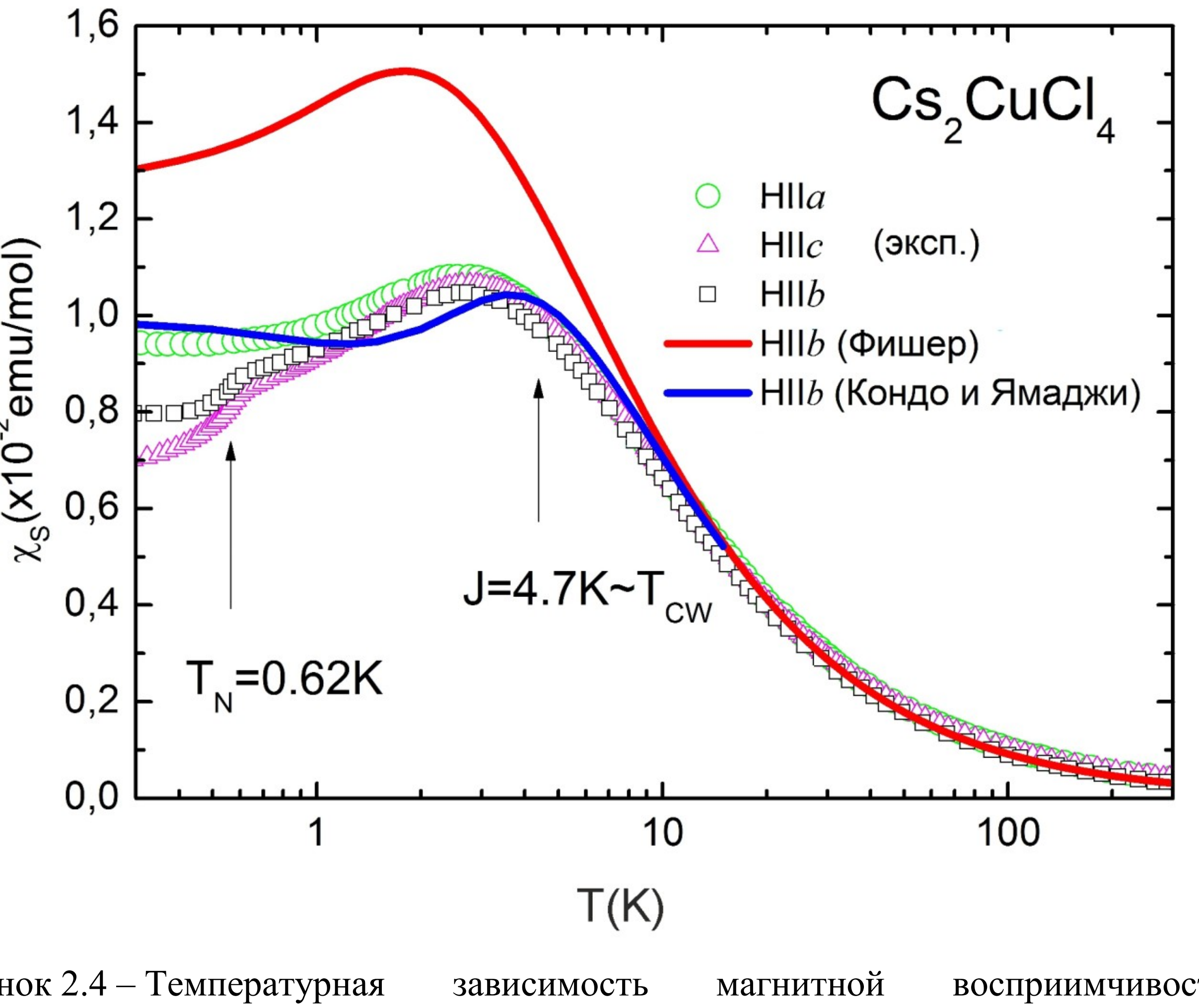

Рисунок 2.4 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости нормированной на g^2 в монокристалле Cs_2CuCl_4. Экспериментальные данные взяты из работы [64], сплошные кривые – результат расчета в рамках модели классических спинов Фишера и квантово-механического подхода Кондо-Ямаджи [см. по тексту].

Глава 3. ЭПР в Cs_2CuCl_4

Первая работа, посвященная исследованию кристалла Cs_2CuCl_4, появилась еще в 1939 году [66]. Были получены первые данные о кристаллической структуре соединения методом рентгеноструктурного анализа. Однако всплеск интереса к кристаллу появился лишь в последнее десятилетие и по настоящий день система остается в поле внимания исследователей. Это в первую очередь связано с нетривиальной спиновой динамикой и разнообразием фазовых состояний Cs_2CuCl_4 [64], [67], что дало уникальную возможность наблюдать и изучать множество квантовых эффектов. Среди них можно отметить бозе-эйнштейновскую конденсацию магнонов [68] в относительно малых магнитных полях (H>8.5 Тл), спин-жидкостное состояние со щелевой резонансной модой [8].

Данная глава посвящена исследованию соединения Cs_2CuCl_4 методом ЭПР в парамагнитной фазе. Обсуждаются особенности спектров ЭПР в данном соединении, устанавливаются источники уширения линии ЭПР, дается теоретическое описание.

3.1 Общая характеристика системы

3.1.1 Кристаллическая структура

Структура монокристалла Cs_2CuCl_4 характеризуется орторомбической пространственной группой симметрии P_{nma} с параметрами решетки a=9.753 Å, b=7.609 Å, c=12.394 Å при комнатной температуре [66], [69]. Элементарная ячейка кристалла изображена на Рис. 3.1. Ионы меди $\mathrm{Cu}^{2+}(3d^9)$ занимают четыре позиции

$$\mathrm{Cu(1)}: x, 1/4, z; \qquad \mathrm{Cu(2)}: x+1/2, 1/4, -z+1/2;$$
$$\mathrm{Cu(3)}: 1-x, 3/4, 1-z; \qquad \mathrm{Cu(4)}: -x+1/2, 3/4, z+1/2$$

с параметрами x=0.23, z=0.42 [70]. Каждый ион меди находится в тетраэдрическом окружении из ионов хлора Cl^-, образуя комплексы CuCl_4^{2-} с точечной группой симметрии D_{2d}. Тетраэдры имеют небольшие тетрагональные искажения. Комплексы с ионами меди Cu(1) и Cu(4), Cu(2) и Cu(3) образуют слои в плоскостях *bc* кристалла. Пространственная структура кристалла представляет собой чередования этих слоев вдоль оси *a* кристалла, между которыми располагаются ионы цезия Cs^{+}.

Направления локальных осей симметрии у всех комплексов различны. Однако наличие связующей оси инверсии 2-го порядка у пар комплексов ионов меди Cu (1) – Cu (3) и Cu (2) – Cu (4) свидетельствует об их попарной магнитной неэквивалентности.

Образцы Cs_2CuCl_4 представляют собой прозрачные кристаллы темно-оранжевого цвета и имеют продолговатую форму вдоль оси *b*.

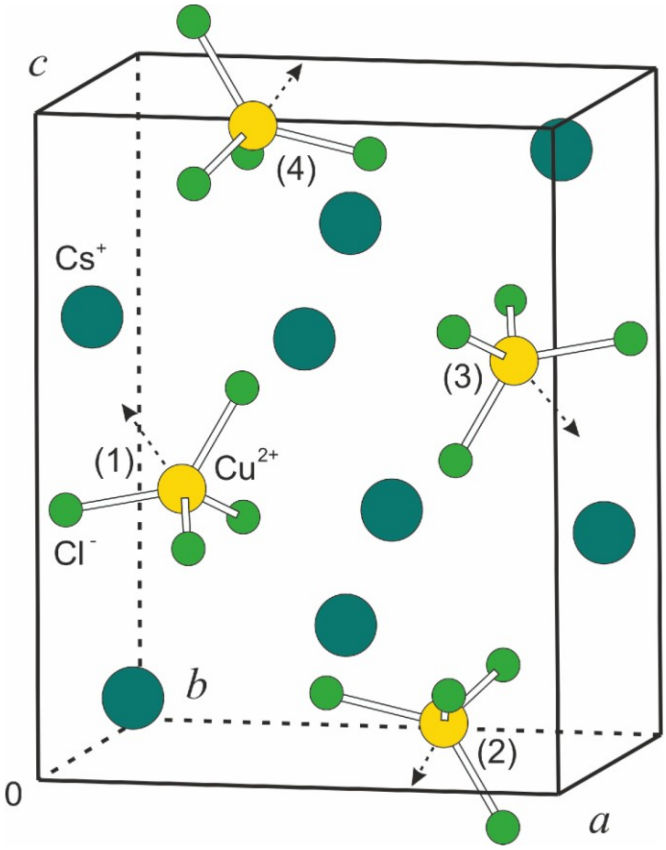

Рисунок 3.1 – Элементарная ячейка кристалла Cs_2CuCl_4 [70]. Пунктирными стрелками изображены направления осей локальной симметрии комплексов $CuCl_4^{2-}$.

3.1.2 Спиновая динамика

Спиновая структура формируется антиферромагнитными обменными связями между ионами меди (см. Рис. 3.2). Доминирующий параметр обменной связи (J) у ионов меди в спиновых цепочках, расположенных вдоль оси b. Обменная связь между ионами из разных цепочек примерно в три раза меньше, $J' \simeq 0.3J$ [65].

Низкоразмерный характер магнетизма в Cs_2CuCl_4 был обнаружен в 1985 году по результатам измерений магнитной восприимчивости поликристаллических образцов [71]. Оценка параметра внутрицепочечного обменного взаимодействия в рамках одномерной модели Боннер-Фишера составила $J \simeq 2\,\mathrm{K}$.

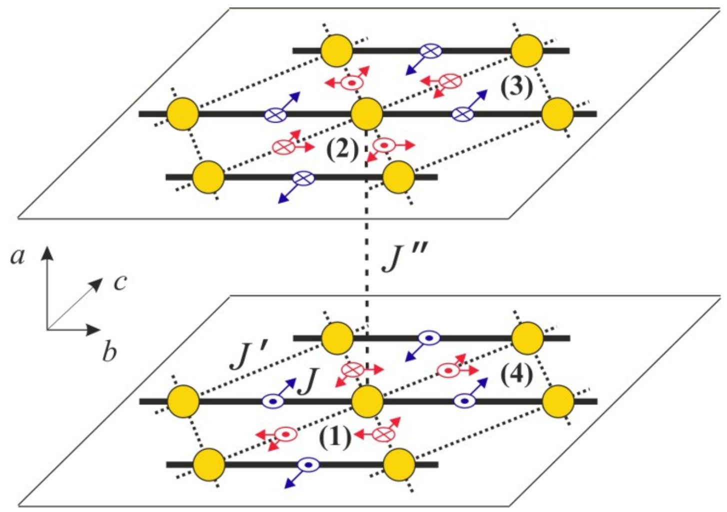

Рисунок 3.2 – Схематическое изображение обменных связей в кристалле Cs_2CuCl_4 [67]. Сплошная, точечная и пунктирная линии соответствуют обменным связям J, J' и J''. Цветные стрелки: распределение векторов Дзялошинского-Мории $\mathbf{D}$ (синие), $\mathbf{D}'$ (красные).

Детальный нейтронографический анализ низкотемпературного магнетизма Cs_2CuCl_4 был проделан Колди и соавторами [70], [72-75]. Согласно работам [70], [72] при температурах $T < T_N = 0.62\,\mathrm{K}$ в Cs_2CuCl_4 устанавливается дальний порядок с несоразмерной магнитной структурой типа спиралей с вектором $\mathbf{q}[0, 0.46 \cdot (2\pi / b), 0]$ вдоль направления спиновых цепочек (см. Рис. 3.3). В области температур $T_N < T < T_{CW} \approx 3.5\,\mathrm{K}$ магнитная система Cs_2CuCl_4 находится в состоянии спиновой жидкости [73].

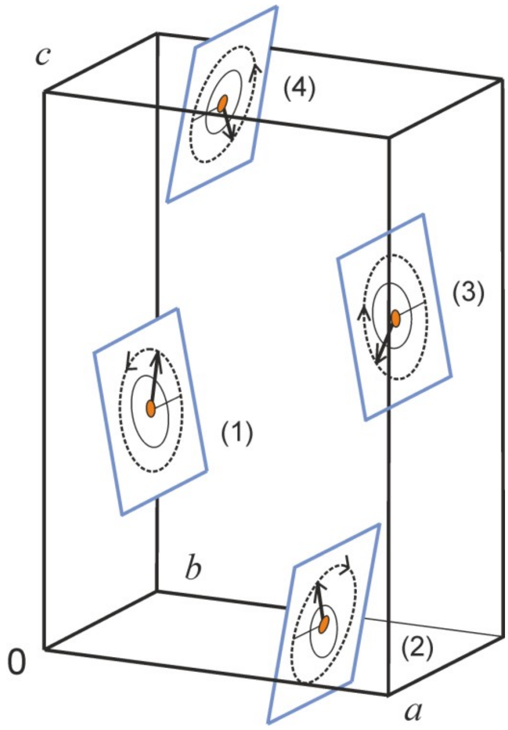

Рисунок 3.3 – Схематическое изображение плоскостей вращения намагниченности в спиральной структуре для четырех спиновых цепочек в элементарной ячейке кристалла Cs_2CuCl_4 [70].

Измерения по неупругому рассеянию нейтронов [74] при температурах ниже температуры Нееля ($T_N = 0.62\,\mathrm{K}$) показали резкий пик на малых энергиях (~0.1 мэВ), обусловленный спин-волновой модой, что характерно для упорядоченной фазы. Одновременно с этим наблюдался широкий континуум возбуждений на больших волновых векторах, обусловленный спинонами. Наличие спинонных возбуждений характерно именно для одномерного гейзенберговского антиферромагнетика со спином S=1/2. При температурах больше T_N магнонный пик исчезал, а спинонный континуум по-прежнему оставался вплоть до температуры Кюри-Вейсса, что свидетельствует в пользу квазиодномерной природы магнетизма в Cs_2CuCl_4.

Спин-волновой подход не может объяснить все особенности резонансных спектров по неупругому рассеянию нейтронов, но позволяет оценить величины параметров обменных связей в индуцированной полем ферромагнитной фазе ($H > H_{sat} \parallel a = 8.44$ Тл). Соответствующие оценки составили $J \simeq 4.34$ K, $J' = 0.34J$ и $J'' \simeq 0.05J$ для межплоскостного обмена [75]. То обстоятельство, что ферромагнитное состояние не подвержено квантовым флуктуациям и может быть точно описано классической спин-волновой теорией, было использовано в недавно появившейся работе Звягина с соавторами [65]. В результате анализа частотно-полевых зависимостей ЭПР в сильных магнитных полях при низких температурах им удалось уточнить параметры обменных взаимодействий: $J = 4.7(2)$ K, $J' = 1.42$ K.

Исследования спиновой динамики кристалла в упорядоченной фазе показали чрезвычайно важную роль разных между собой по величине обменных взаимодействий. Например, «спиралевидность» упорядоченного состояния объясняется фрустрацией спиновых цепочек, тогда как направления вращения намагниченности и небольшое ($\approx 18^\circ$) отклонение ее плоскости вращения от плоскости *bc* кристалла связано с проявлением взаимодействия Дзялошинского-Мории ($\mathbf{D}$ и $\mathbf{D}'$) [67], [76]. Оценка параметра взаимодействия Дзялошинского-Мории на связях J' составляет $D' \simeq 0.05J$ [76].

Исследование спин-жидкостной фазы в Cs_2CuCl_4 методом ЭПР были проведены Кириллом Поваровым с соавторами [8]. Измеренные спектры демонстрировали сильную зависимость от резонансной частоты и ориентации кристалла относительно постоянного магнитного поля. При температуре *T*=1.3 K во внешнем магнитном поле, ориентированном вдоль направления спиновых цепочек ($\mathbf{H} \parallel b$), наблюдалась одиночная резонансная линия лоренцевой формы с частотно-полевой зависимостью, представленной на Рис. 3.4. На частотах меньше 17 ГГц при понижении температуры интенсивность линии уменьшалась и ее

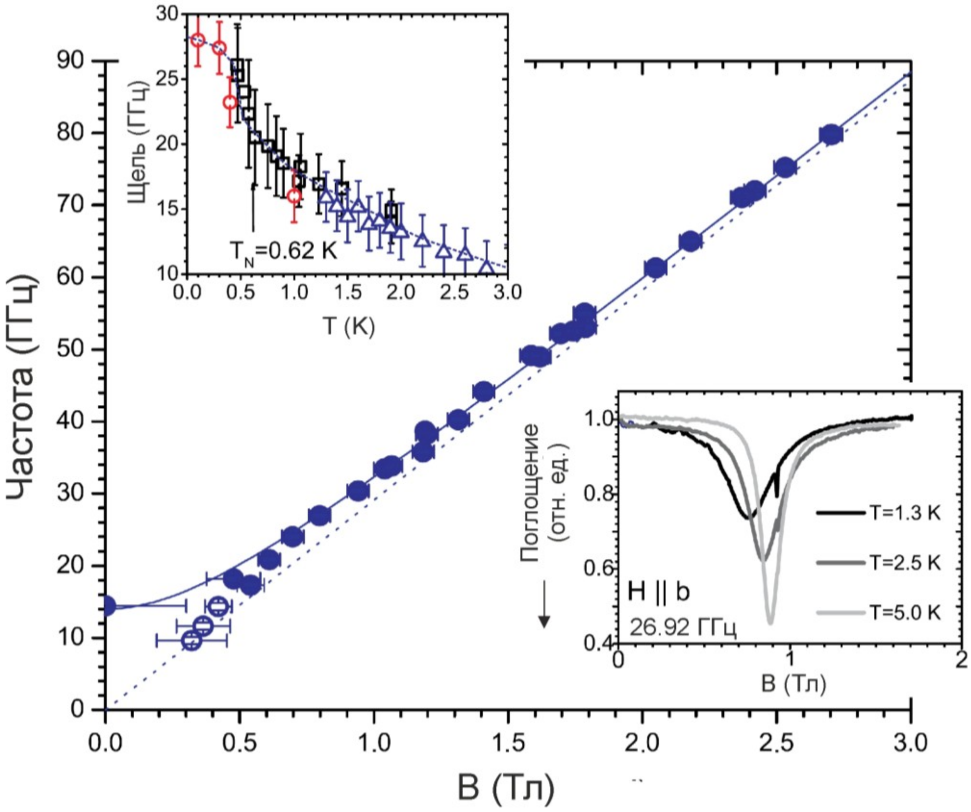

Рисунок 3.4 – Частотно-полевая зависимость моды ЭПР в Cs_2CuCl_4 при температуре T=1.3 K, $\mathbf{H} \| b$ [8]. Точечная линия соответствует g=2.08 в парамагнитной фазе, точки – эксперимент, сплошная линия – теория. Верхняя вставка: температурная зависимость щели. Нижняя вставка: эволюция резонансной линии при охлаждении.

видимого сдвига не наблюдалось (Рис. 3.4: открытые кружки), а на частотах выше 17 ГГц – наоборот, линия сдвигалась в сторону меньших полей без потери интенсивности (см. Рис. 3.4: нижняя вставка). Эти наблюдения свидетельствуют о наличии расщеплений в спектре коллективных возбуждений спинов с щелью $\Delta \simeq 14$ ГГц в нулевом магнитном поле. Щелевой характер спиновых коллективных мод зарегистрирован и в случае перпендикулярной ориентации магнитного поля по отношению к расположению спиновых цепочек. При этом в спектре наблюдались уже две резонансные линии. Частотно-полевая зависимость резонанса для $\mathbf{H} \| a$ изображена на Рис. 3.5.

Наличие щели конечной величины в отсутствии магнитного поля в неупорядоченной фазе явилось весьма неожиданным результатом. Объяснение этим результатам было дано в модели квазиодномерной природы магнетизма в Cs_2CuCl_4 с учетом однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории (**D**) внутри спиновых цепочек. Оценки для компонент вектора **D** при температуре T=1.3 K составили: $D_a / 4\hbar = 8 \pm 2$ ГГц, $D_c / 4\hbar = 11 \pm 2$ ГГц [8].

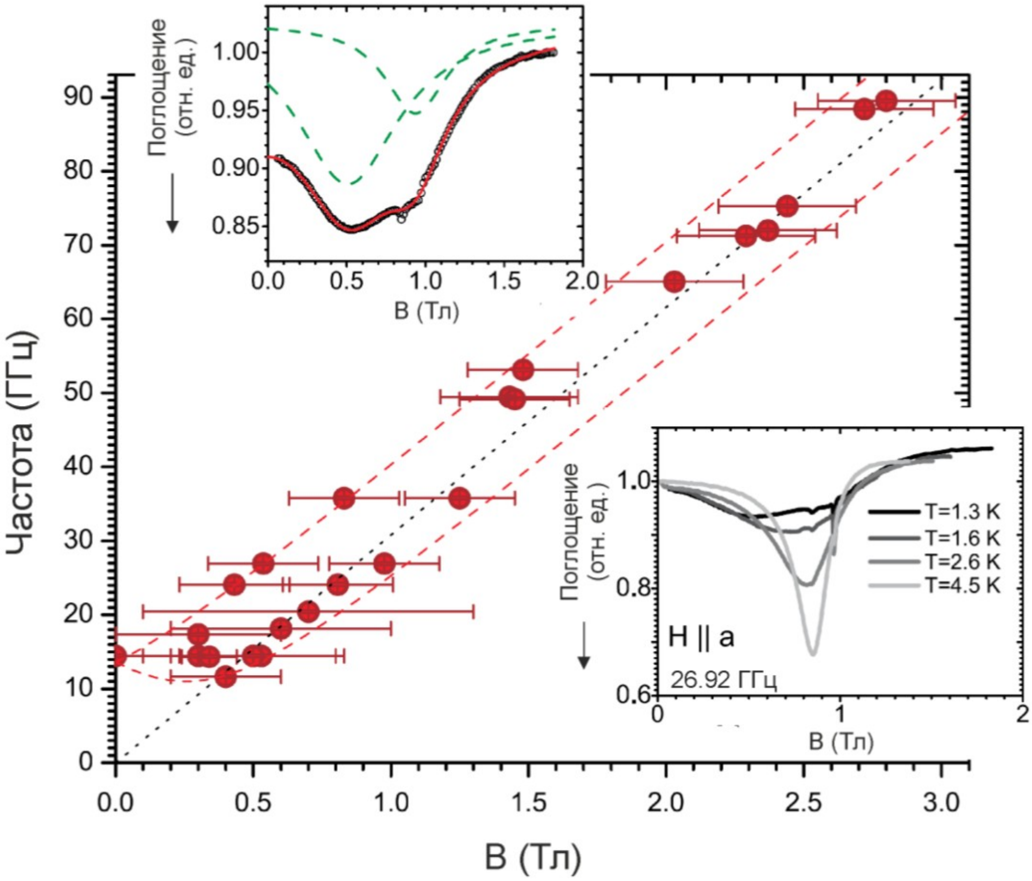

Рисунок 3.5 – Частотно-полевая зависимость моды ЭПР в Cs_2CuCl_4 при температуре T=1.3 K, $\mathbf{H} \parallel a$ [8]. Точечная линия соответствует g=2.2 в парамагнитной фазе, точки – эксперимент, пунктирная линия – теория. Верхняя вставка: расщепление резонансной линии. Нижняя вставка: эволюция резонансной линии при охлаждении.

3.2 Спектры ЭПР

Измерения спектров ЭПР Cs_2CuCl_4 проводились на образцах, выращенных методом выпаривания из водного раствора, описанным в работах [77], [78].

Измерения ЭПР на частоте 9 ГГц (X-диапазон) проведены A. Dittl, H.-A.

Krug von Nidda[1]; на частоте 34 ГГц (Q-диапазон) Ереминой Р.М.[2] на спектрометре Bruker ELEXSYS E500 в лаборатории профессора A. Loidl на серии образцов, выращенных W. Assmuss[3]. Качество образцов подтверждено в ходе исследований намагниченности [79] и поглощения ультразвука [80]. Параметры решетки при комнатной температуре, согласно [78], равны: a=9.753(3) Å, b=7.609(2) Å, c=12.394(4) Å.

Измерения на частотах 18 ГГц и 27 ГГц проведены автором настоящей работы на спектрометре, описанном в §1.3, на серии образцов, выращенных А.Я. Шапиро[4]. Образцы данной серии ранее использовались в работах [8], [65], [76]. Параметры решетки при комнатной температуре равны: a=9.756 Å, b=7.607 Å, c=12.394 Å [8].

Спектры ЭПР Cs_2CuCl_4 в парамагнитной фазе состоят из одной обменно-суженной резонансной линии, хорошо аппроксимирующейся лоренцевой формой. Эволюция линии с изменением температуры представлена на Рис. 3.6 для ориентации $\mathbf{H} \| b$. С увеличением температуры интегральная интенсивность линии монотонно спадает, что является характерным для резонанса в парамагнитной фазе. Этот вывод согласуется с данными по измерениям статической восприимчивости [64].

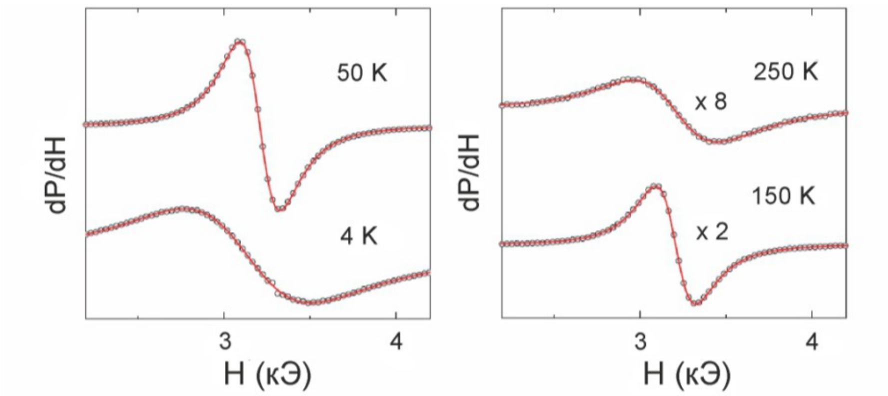

Рисунок 3.6 – Эволюция линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \| b$ на частоте 9.36 ГГц (X-диапазон). Сплошными линиями показана аппроксимация лоренцевой формой линии.

---

[1] Institute for Physics, Augsburg University, Augsburg, Germany.
[2] Физико-технический Институт им. Е.К. Завойского, Институт физики, КФУ, Казань, Россия.
[3] Physikalisches Institut, Goethe-Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, Germany.
[4] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия.

3.2.1 g-фактор

На Рис. 3.7 представлена температурная зависимость g-фактора в частотном X-диапазоне для трех ориентаций магнитного поля. Как видно, g-фактор практически не изменяется с температурой и составляет $g_a = 2.20$, $g_b = 2.08$ и $g_c = 2.30$. Эти значения хорошо согласуются с оценками $g_a = 2.20 \pm 0.02$, $g_b = 2.08 \pm 0.02$ и $g_c = 2.30 \pm 0.02$, полученными ранее при температурах 77 K [81] и 300 K [82], а также из анализа частотно-полевых зависимостей ЭПР в неупорядоченной фазе Cs_2CuCl_4 [8].

В области температур $T_{CW} < T \lesssim 25$ K наблюдается небольшое возрастание g-фактора с уменьшением температуры во всех трех ориентациях кристалла относительно внешнего магнитного поля. Измерения на частоте 27 ГГц показали идентичную температурную зависимость g-фактора (с учетом погрешности измерений, составившей не более 3%·g).

В элементарной ячейке кристалла Cs_2CuCl_4 имеются две магнитно-неэквивалентные позиции иона меди (Рис. 3.1). В предыдущих работах по исследованию Cs_2CuCl_4 методом ЭПР это обстоятельство во внимание не принималось. Однако ниже мы покажем, что эффект магнитной неэквивалентности оказывает весьма сильное влияние как на угловую анизотропию ширины линии, так и на её температурную зависимость. Предварительно дадим теоретическую оценку величинам компонент **g**-тензоров[1)] для магнитно-неэквивалентных ионов меди и обсудим детали формирования эффективного g-фактора в Cs_2CuCl_4.

Оператор энергии для одного из магнитно-неэквивалентных ионов меди $Cu^{2+}(3d^9)$ имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^{+k} B_q^{(k)} C_q^{(k)} + \lambda(\mathbf{SL}), \tag{3.1}$$

[1)] Расчет компонент **g**-тензоров и параметров кристаллического поля проведен Ереминой Р.М.

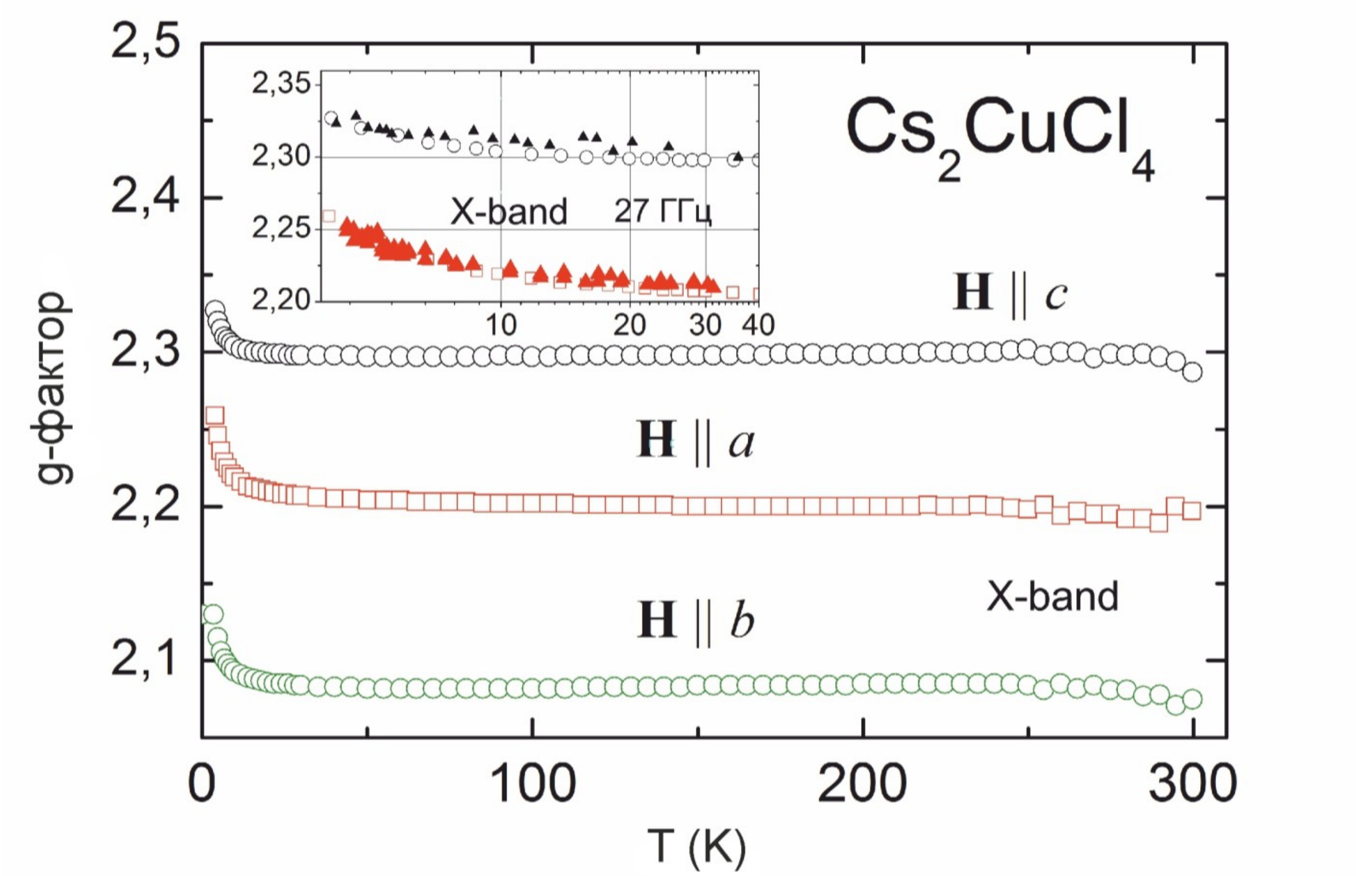

Рисунок 3.7 – Измеренная температурная зависимость g-фактора в Cs_2CuCl_4 при трех ориентациях кристалла относительно магнитного поля в X-диапазоне. Вставка: сравнительный рисунок для g-фактора в X-диапазоне (круги и квадраты) и на частоте 27 ГГц (треугольники) при ориентациях $\mathbf{H} \| a$ и $\mathbf{H} \| c$.

где первое слагаемое описывает кристаллическое поле от окружающих данный ион меди электрических зарядов, второе – спин-орбитальное взаимодействие. В приближении независимых парных связей параметры кристаллического поля могут быть представлены в виде суммы вкладов от отдельных лигандов

$$B_q^{(k)} = \sum_j a^{(k)}(R_j)(-1)^q C_q^{(k)}(\theta_j, \varphi_j), \tag{3.2}$$

где компоненты сферического тензора $C_q^{(k)} = \sqrt{4\pi/(2k+1)}\, Y_q^k$ рассчитываются в соответствии с данными о кристаллографической структуре Cs_2CuCl_4 [70]. Величины $a^{(k)}(R_j)$, зависящие только от расстояния между рассматриваемым ионом меди и ядром соответствующего лиганда, рассчитывались по формулам («модель обменных зарядов», Малкин Б.З. [83])

$$a^2(R_j) = -Z_j e^2 \frac{<r^2>_{3d}}{R_j^3} + G\frac{e^2}{R_j}\left(S_{3d\sigma}^2 + S_{3d\pi}^2 + S_{3ds}^2\right),$$
$$a^4(R_j) = -Z_j e^2 \frac{<r^4>_{3d}}{R_j^5} + G\frac{9e^2}{5R_j}\left(S_{3d\sigma}^2 - \frac{4}{3}S_{3d\pi}^2 + S_{3ds}^2\right). \qquad (3.3)$$

Здесь первый член представляет собой вклад от эффективных точечных зарядов ионов решетки, где Z_j – заряд иона окружения в единицах заряда электрона $|e|$ [1)], $<r^k>_{3d}$ – среднее значение, рассчитываемое на радиальных волновых функциях. Второй член описывает вклад от обменных зарядов [83] на связях Cu-Cl, где $S_{3d\alpha}$ ($\alpha = \sigma, s, \pi$) – интегралы перекрывания $3d$ орбиталей меди и p_σ, p_π и p_s орбиталей ионов хлора, G – безразмерный параметр. Интегралы перекрывания $S_{3d\alpha}$, как и средние значения $<r^k>_{3d}$, рассчитываются на хартри-фоковских волновых функциях [84], [85].

Таким образом, оператор энергии содержит два параметра: G и константу спин-орбитального взаимодействия λ. Для константы спин-орбитального взаимодействия было выбрано типичное для иона меди с дырочной конфигурацией значение λ=630 см$^{-1}$ с редукцией орбитального момента 0.8 из-за эффекта ковалентности. Значение параметра G=14 подбиралось так, чтобы достичь наилучшего согласия между рассчитанной и определенной экспериментально из спектров оптического поглощения [86] схемами уровней энергий. Параметры кристаллического поля для иона меди в позициях Cu(1) и Cu(2), схема уровней энергий представлены в таблице 3.1.

Расчетные значения компонент **g**-тензоров в кристаллографической системе координат, $\mathbf{g}_1$ – для основных состояний Cu(1) и Cu(3) и $\mathbf{g}_2$ – для Cu(2) и Cu(4) равны

$$\hat{\mathbf{g}}_1 = \begin{pmatrix} 2.26 & 0 & 0.402 \\ 0 & -2.088 & 0 \\ -0.056 & 0 & -2.453 \end{pmatrix}, \hat{\mathbf{g}}_2 = \begin{pmatrix} 2.26 & 0 & -0.403 \\ 0 & -2.086 & 0 \\ 0.056 & 0 & -2.453 \end{pmatrix}. \qquad (3.4)$$

[1)] Во вкладе от эффективных точечных зарядов учтены ионы Cl^- $Z_j = -1$, Cs^+ $Z_j = +1$ и Cu^{2+} $Z_j = +2$.

Обратим внимание, что характерная частота изотропного обмена $\omega'_{ex} \simeq J'/\hbar$ на связях между магнитно-неэквивалентными ионами меди превосходит частоту наблюдения в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц. Это означает, что положение резонансной линии должно быть на среднем g-факторе магнитно-неэквивалентных центров

$$g(\theta,\varphi) = \left| \frac{\hat{\mathbf{g}}_1 + \hat{\mathbf{g}}_2}{2} \mathbf{n} \right|, \tag{3.5}$$

где вектор **n** с компонентами $n_a = \sin\theta\cos\varphi$, $n_b = \sin\theta\sin\varphi$ и $n_c = \cos\theta$ задает направление магнитного поля в кристаллографической системе координат. Из выражения (3.4) видно, что недиагональные компоненты **g**-тензоров имеют противоположные знаки. При расчете соответствующего вклада в ширину линии они фигурируют в виде разности. Поэтому их роль оказывается достаточно важной, особенно на высоких частотах ЭПР.

Таблица 3.1 – Расчетные значения параметров кристаллического поля для ионов меди в позициях Cu(1) и Cu(2). Схема уровней энергий $Cu^{2+}(3d^9)$ в Cs_2CuCl_4 относительно энергии основного состояния E_0.

<table>
<tr><th>$B_q^{(k)}$,K</th><th>Точечные заряды [Cu(1)/Cu(2)]</th><th>Обменные заряды [Cu(1)/Cu(2)]</th><th rowspan="10">$\Delta E = E - E_0$, см$^{-1}$</th><th>Расчет</th><th>Эксперимент [86]</th></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td>0</td><td>0</td></tr>
<tr><td>$B_0^{(2)}$</td><td>-1592/-1590</td><td>-2795/-2782</td><td rowspan="2">5060</td><td rowspan="2">4800</td></tr>
<tr><td>$B_1^{(2)}$</td><td>-2387/-2385</td><td>-5679/-5670</td></tr>
<tr><td>$B_2^{(2)}$</td><td>-226/-230</td><td>-14/-31</td><td rowspan="2">6260</td><td rowspan="2">5500</td></tr>
<tr><td>$B_0^{(4)}$</td><td>99/99</td><td>1412/1409</td></tr>
<tr><td>$B_1^{(4)}$</td><td>-360/-360</td><td>-5105/-5111</td><td rowspan="2">7110</td><td rowspan="2">7900</td></tr>
<tr><td>$B_2^{(4)}$</td><td>116/115</td><td>1593/1597</td></tr>
<tr><td>$B_3^{(4)}$</td><td>-742/-741</td><td>-10720/-10715</td><td rowspan="2">9026</td><td rowspan="2">9050</td></tr>
<tr><td>$B_4^{(4)}$</td><td>463/462</td><td>6675/6667</td></tr>
</table>

На Рис. 3.8 представлены угловые зависимости g-фактора при температуре 100 K в X-диапазоне. Одна из угловых зависимостей измерена при ориентации магнитного поля параллельно кристаллографической плоскости ac $(\mathbf{H}\,||\,ac)$, другая – во взаимно перпендикулярной ей плоскости $(\mathbf{H}\perp ac)$. Выбор таких ориентаций связан с тем, что кристаллографическое направление b хорошо определено для всех образцов кристалла Cs_2CuCl_4, так как продолговатость образцов совпадает с направлением их роста. Описание угловых зависимостей положения линии позволяет уточнить значения диагональных компонент **g**-тензоров: $g_a = 2.20$, $g_b = 2.08$, $g_c = 2.30$. Их значения близки к рассчитанным теоретически (3.4). При этом экстремальное значение эффективного g-фактора соответствует направлению магнитного поля в плоскости ac под углом 58° относительно оси c кристалла.

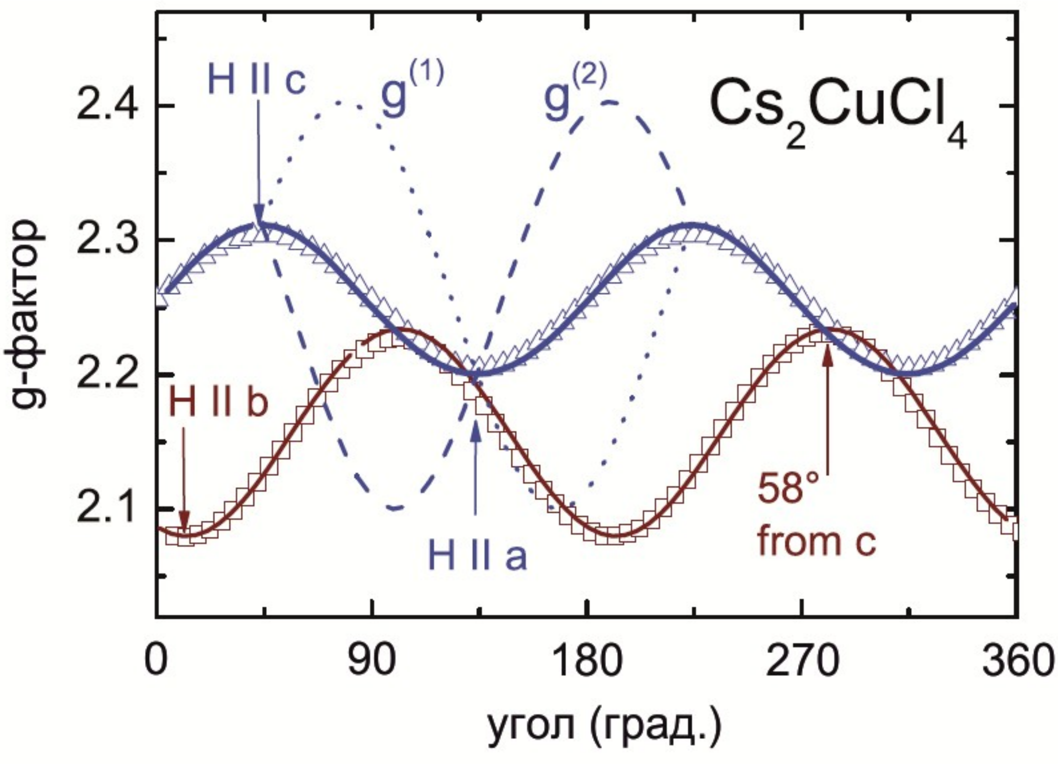

Рисунок 3.8 – Угловые зависимости g-фактора в Cs_2CuCl_4 при температуре 100 K в X-диапазоне. Символы – эксперимент, сплошная кривая – результат подгонки по формуле (3.5). Пунктирными и точечными кривыми изображены вклады от каждого магнитно-неэквивалентного иона меди при ориентации магнитного поля $\mathbf{H}\,||\,ac$.

3.2.2 Ширина линии

На Рис. 3.9 представлены температурные зависимости ширины линии ЭПР, измеренные в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц, при различных кристаллографических ориентациях магнитного поля. Температурная зависимость ширины линии, измеренная в широком интервале температур в диапазоне X, позволяет выделить в ней несколько областей, где ширина линии претерпевает различные изменения. В области высоких температур $T > 150\,\mathrm{K}$ во всех трех главных ориентациях магнитного поля наблюдается возрастание ширины линии, хорошо описывающееся законом Аррениуса

$$\Delta H \propto e^{-\Delta/T}, \tag{3.6}$$

с энергией активации $\Delta = 1600 \pm 200\,\mathrm{K}$. Экспоненциальный рост ширины линии ЭПР характерен для большинства низкоразмерных соединений при достаточно высоких температурах и связан с «подключением» процессов спин-решеточной релаксации. Похожее уширение линии ЭПР наблюдалось в $CuSb_2O_6$ [33] и Sr_2VO_4 [87]. В первом соединении возрастание ширины линии в области температур $200 < T < 400\,\mathrm{K}$ с $\Delta \simeq 1480\,\mathrm{K}$ происходит из-за конкуренции статического и динамического эффектов Яна-Теллера, сопровождающейся структурно-фазовым переходом соединения при температуре $T = 400\,\mathrm{K}$. Однако в Cs_2CuCl_4, также как в Sr_2VO_4, структурно-фазового перехода не наблюдается.

Говорить о каком-то конкретном процессе спин-решеточной релаксации в Cs_2CuCl_4 на данный момент весьма сложно и, пожалуй, это требует дополнительные исследования и более детального анализа ширины линии в области высоких температур, что выходит за рамки исследования нашей работы.

В настоящей работе мы сосредотачиваемся на анализе ширины линии ЭПР в области температур $T \ll \Delta$, а именно $T_{CW} < T < 120\,\mathrm{K}$, где уширение, как будет показано в следующем параграфе, вызвано механизмами спин-спиновой релаксации. Для наглядности эволюция ширины линии в этой области температур изображена в логарифмическом масштабе на вставке Рис. 3.9. Как видно, при

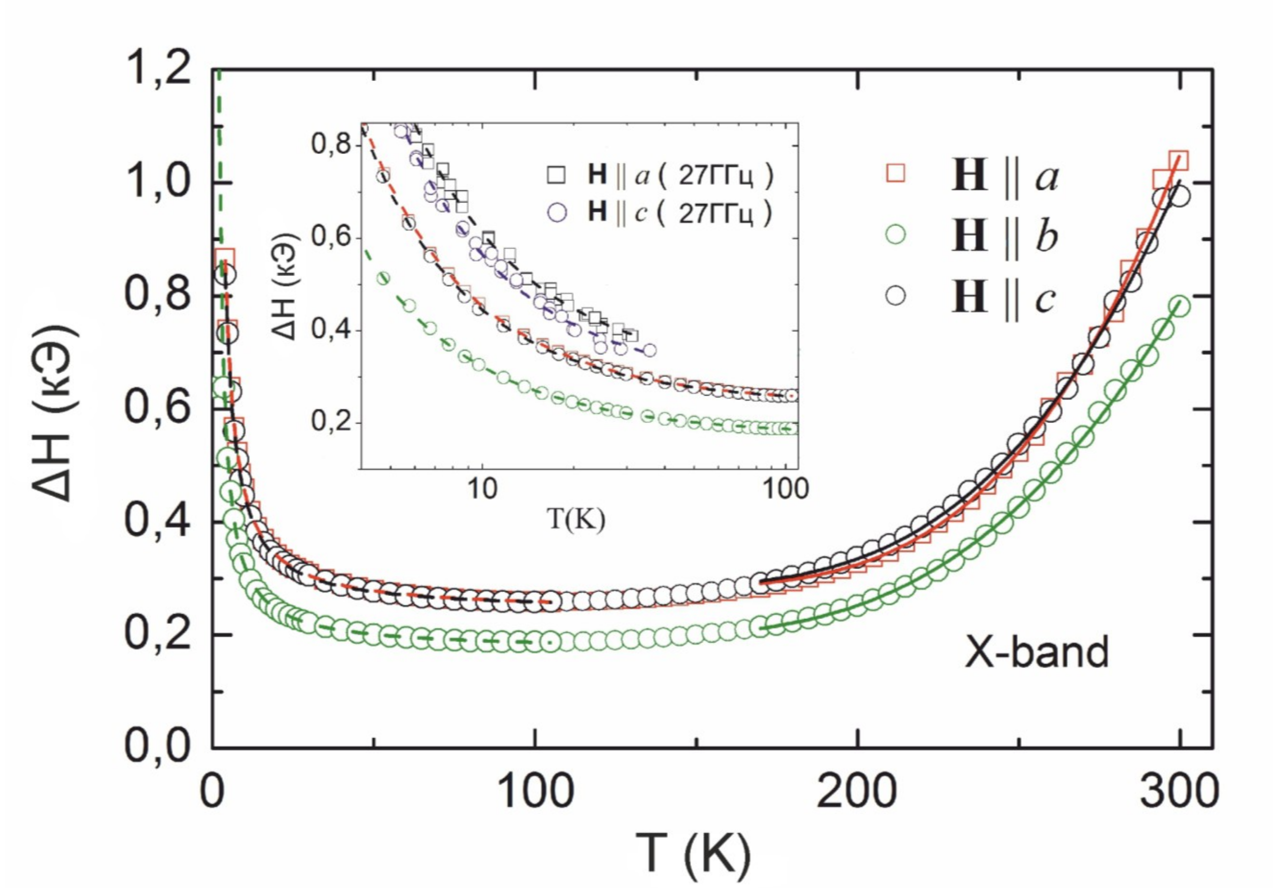

Рисунок 3.9 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 при трех ориентациях магнитного поля в X-диапазоне. Вставка: ширина линии в области низких температур в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц в логарифмическом масштабе. Символы – эксперимент, кривые – подгонка по формулам (3.6) [сплошная] и (3.7) [пунктирная].

температурах $T > 50$ K ширина линии практически не изменяется. Тогда как в области низких температур $T_{CW} < T < 50$ K происходит сильное уширение линии с понижением температуры. Температурные зависимости ширины линии в этой области в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц хорошо воспроизводятся феноменологическим выражением для критического уширении линии

$$\Delta H \propto (T - T_N)^{-p} \tag{3.7}$$

с индексом $p = 1.2 \pm 0.2$.

Угловые зависимости ширины линии ЭПР при температуре 100 K в X- и Q-диапазонах представлены на Рис. 3.10. В X-диапазоне при ориентации $\mathbf{H} \perp ac$ ширина линии демонстрирует выразительную анизотропию, тогда как при ориентации $\mathbf{H}\,||\,ac$ её угловая зависимость довольно слабая. Однако измерение, проведенное при ориентации $\mathbf{H}\,||\,ac$ на большей частоте (Q-диапазоне), показывает кардинальное изменение угловой зависимости ширины линии. Происходит уширение линии на величину ~ 50 Э, а её угловая зависимость становится более сложной. Аналогичная картина трансформации угловой зависимости ширины линии при ориентации $\mathbf{H}\,||\,ac$ наблюдается при температуре 4.2 K при переходе от частоты 18 ГГц к частоте 27 ГГц, но уже с уширением ~ 250 Э (Рис. 3.11). Появление анизотропии ширины линии при ориентации $\mathbf{H}\,||\,ac$ прослеживается и по её температурным зависимостям, измеренным на частоте 27 ГГц, тогда как измеренная в X-диапазоне ширина линии при ориентациях $\mathbf{H}\,||\,a$ и $\mathbf{H}\,||\,c$ совпадает (Рис. 3.9). При этом на частоте 27 ГГц линия шире и с понижением температуры уширение происходит более стремительно, чем в X-диапазоне.

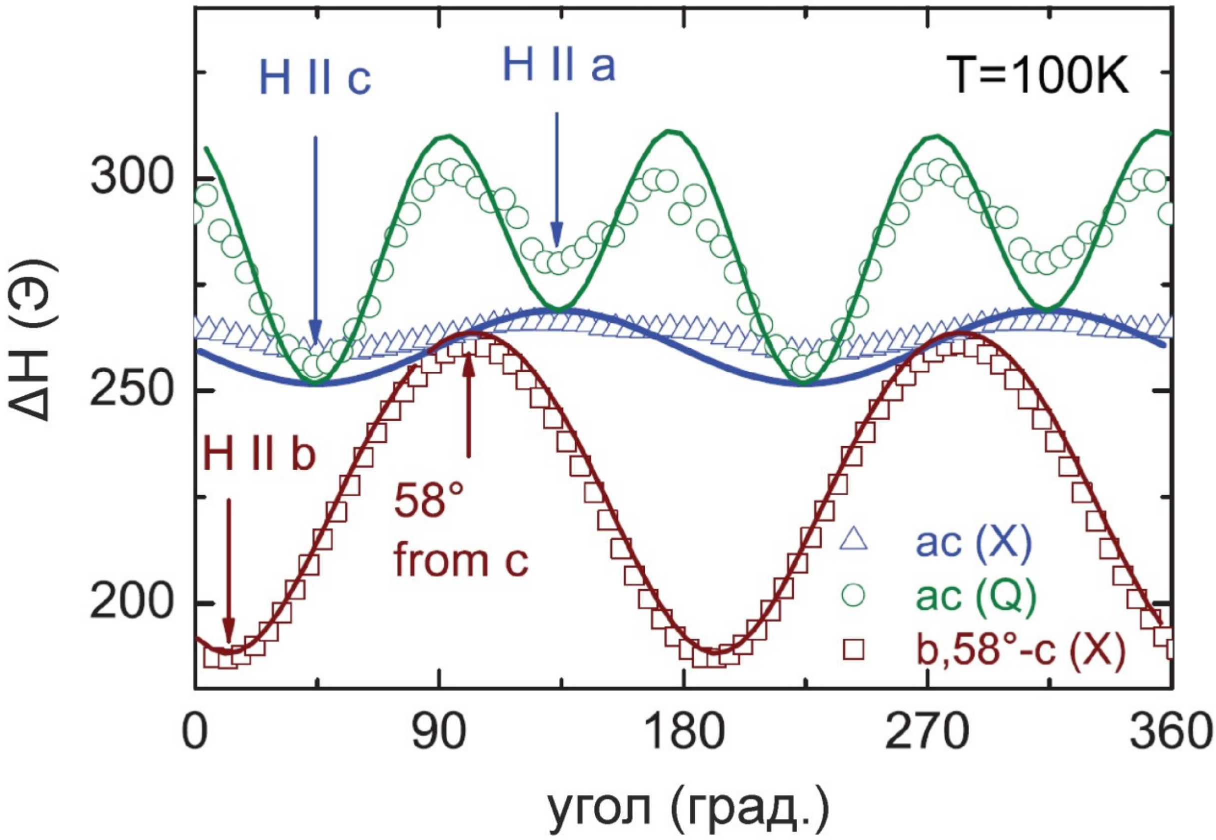

Рисунок 3.10 – Угловые зависимости ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 в X-,Q-диапазонах при температуре 100 K. Символы – эксперимент, сплошные линии – теоретический расчет (см. по тексту).

Наблюдаемые угловые и температурные зависимости ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 успешно интерпретируются в рамках модели слабовзаимодействующих спиновых цепочек со спином S=1/2 с привлечением однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории и анизотропного зеемановского взаимодействия как основных источников уширения линии.

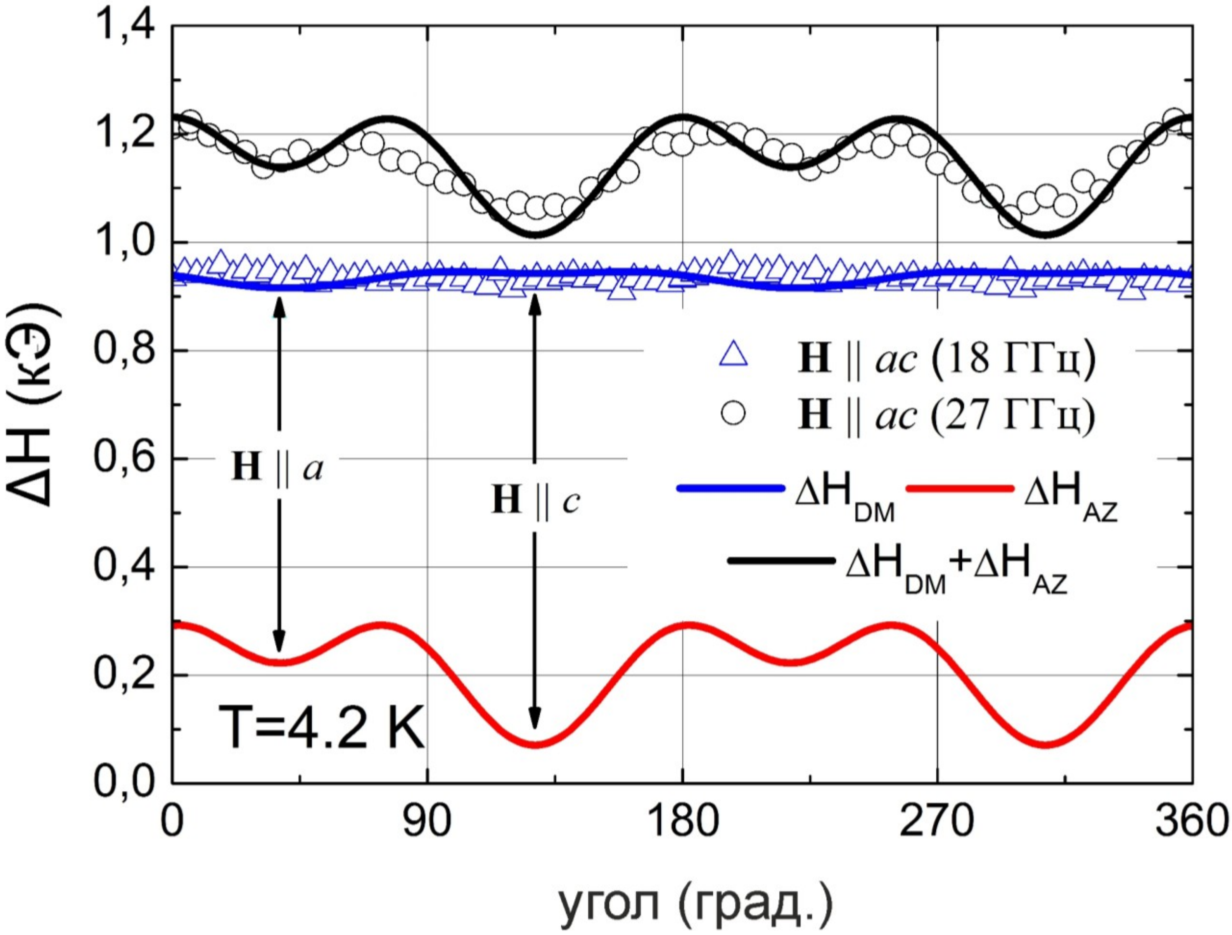

Рисунок 3.11 – Угловые зависимости ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 на частотах 18 ГГц и 27 ГГц при температуре 4.2 K. Символы – эксперимент, кривые – вклады от взаимодействия Дзялошинского-Мории (ΔH_{DM}), анизотропного зеемановского взаимодействия (ΔH_{AZ}) и их совместный вклад, рассчитанный по формуле (3.26).

3.3 Расчет температурной зависимости ширины линии ЭПР

Для описания угловых и температурных зависимостей ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 мы работаем в рамках теории Андерсона и Вейсса об обменно-суженной резонансной линии и используем метод моментов, который подробно обсуждался в §1.1.4. В высокотемпературном приближении такой подход представляет собой проверенную методику для определения микроскопических параметров спиновых анизотропных взаимодействий по угловой зависимости ширины линии. Расчет температурной зависимости ширины линии требует знания температурных зависимостей спиновых корреляционных функций. Для этого мы используем квазиклассический подход Фишера и квантово-механическое представление спиновых корреляционных функций Кондо-Ямаджи для спиновой цепочки со спином S=1/2.

3.3.1 Взаимодействие Дзялошинского-Мории

Рассмотрим модель гейзенберговской спиновой цепочки с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории в постоянном магнитном поле **H**, спиновый гамильтониан которой в наиболее общей форме имеет вид

$$\mathcal{H} = J\sum_i \mathbf{S}_i\mathbf{S}_{i+1} + \sum_i \mathbf{D}\cdot(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}) + \mu_B \mathbf{H}\hat{\mathbf{g}}\mathbf{S}, \tag{3.8}$$

где J – параметр изотропного обменного взаимодействия, **D** – вектор Дзялошинского-Мории.

Следуя теории Андерсона и Вейсса, в режиме сильного изотропного обмена резонансная линия представляет собой обменно-суженную линию лоренцевой формы, ширина которой, согласно методу моментов, может быть выражена через второй (1.36) и четвертый (1.37) моменты формы линии

$$\Delta H = C\sqrt{\frac{M_2^3}{M_4}}, \tag{3.9}$$

где C – безразмерная константа порядка ~ 1, зависящая от того, каким образом происходит спад крыльев резонансной линии в полях порядка обменной энергии $H \gtrsim J / g\mu_B$. В самом простом случае, когда форму линии представляют «обрезанной» на крыльях лоренцианом для обеспечения сходимости интеграла (1.24), $C = \pi / 2\sqrt{3}$. Однако более реалистично рассматривать спад крыльев с экспоненциальным ($C = \pi / \sqrt{2}$) или гауссовым распределением ($C = \sqrt{\pi / 2}$) [88].

Для вычисления моментов формы линии по формулам (1.36) и (1.37) взаимодействие Зеемана приводится к диагональному виду $g\mu_B HS^z$ с эффективным g-фактором (1.44). В результате процедуры диагонализации скалярное и векторное произведения спиновых переменных в (3.8) сохраняются, а вектор Дзялошинского-Мории преобразуется по формуле (1.42), где мы выбрали *X*=*a*, *Y*=*b* и *Z*=*c*. Используем преобразованный таким образом спиновый гамильтониан (3.8) и по формулам (1.36) и (1.37) рассчитаем моменты линии. Для этого сначала используем коммутационное соотношение для спиновых операторов $[S^\alpha, S^\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S^\gamma$, затем комбинации произведений, состоящие из четырех (во 2-ом моменте) и шести (в 4-ом моменте) спиновых операторов, упрощаются с учетом перестановочных соотношений для матриц Паули

$$S^\alpha S^\beta = i\frac{1}{2}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S^\gamma + \frac{1}{4}\delta_{\alpha,\beta}\,, \quad S^\alpha S^\beta = -S^\beta S^\alpha \; (\alpha \neq \beta). \tag{3.10}$$

В результате для *второго* и *четвертого* моментов формы линии получаем следующие выражения:

$$M_2[\text{Э}^2] \cdot (g\mu_B)^2 < S^+ S^- >= ND^2(\alpha,\beta)\left[\frac{1}{8} - \frac{1}{2}C_1 - C_2 + 4C'_{(4)}\right], \tag{3.11}$$

$$M_4[\text{Э}^4] \cdot (g\mu_B)^4 < S^+ S^- >= NJ^2 D^2(\alpha,\beta)\left[\frac{1}{16} - \frac{1}{4}C_1 - \frac{1}{4}C_2 - \frac{1}{4}C_3 + C''_{(4)}\right], \tag{3.12}$$

где N – число спинов в цепочке, $C_n = < S_i^\alpha S_{i\pm n}^\alpha >$ – парная спиновая корреляционная функция n-го порядка, $D^2(\alpha,\beta) = D_x^2 + D_y^2 + 2D_z^2$; члены $C'_{(4)}$ и $C''_{(4)}$ представляют собой вклады от четверных спиновых корреляционных функций

$$C'_{(4)} = \sum_{|j-i|\geq 2} \left[< S_i^x S_{i+1}^y S_j^x S_{j+1}^y > - < S_i^x S_{i+1}^y S_j^y S_{j+1}^x > \right], \tag{3.13}$$

$$\begin{gathered} C''_{(4)} = < S_i^z S_{i+1}^z (S_{i+2}^z S_{i+3}^z - S_{i+3}^z S_{i+4}^z) > +3 < S_i^y S_{i+1}^z S_{i+2}^y S_{i+3}^z > \\ -[< S_i^y S_{i+1}^y S_{i+3}^x S_{i+4}^x > + < S_i^y S_{i+1}^x (S_{i+2}^x S_{i+3}^y + S_{i+3}^x S_{i+4}^y) >]. \end{gathered} \tag{3.14}$$

Важно отметить, что в отличие от предшествующих работ Ямады [89], [90], Нагаты и Тазуке [41], [91], где расцепление четверных спиновых корреляционных функций проводилось в пространстве классических спиновых переменных, выражения (3.11) и (3.12) найдены в строгом соответствии с квантово-механическими соотношениями (3.10) для оператора спина S=1/2.

Подставляя выражения (3.11) и (3.12) для моментов в формулу (3.9), получаем

$$\Delta H = C \frac{D^2(\alpha,\beta)}{Jg\mu_B} \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{D_2^3}{D_4}} \text{ [Э]}, \tag{3.15}$$

где

$$\begin{gathered} D_2 = \frac{1}{8} - \frac{1}{2} C_1 - C_2 + 4C'_{(4)},\ Z = < S^+ S^- > / N, \\ D_4 = \frac{1}{16} - \frac{1}{4} C_1 - \frac{1}{4} C_2 - \frac{1}{4} C_3 + C''_{(4)}. \end{gathered} \tag{3.16}$$

В высокотемпературном приближении ($T \gg J / k_B$) спиновые корреляции в цепочке исчезают, а ширина линии (3.15) становится

$$\Delta H = C \frac{D^2(\alpha,\beta)}{Jg\mu_B} \frac{1}{2\sqrt{2}} \text{ [Э]}, \tag{3.17}$$

что находится в полном соответствии с высокотемпературным результатом для моментов линии (1.41) для спина S=1/2.

Формула (3.15) определяет ширину линии для одной спиновой цепочки. В Cs_2CuCl_4 имеются четыре спиновые цепочки с разными компонентами вектора Дзялошинского-Мории и разными **g**-тензорами (см. таблица 3.2). Для каждой спиновой цепочки ширина линии зависит от углового фактора

$$\begin{gathered} D^2(\alpha,\beta) / g = [D_a^2 (1 + \sin^2\beta \cos^2\alpha) + D_c^2 (1 + \cos^2\beta) + \\ + D_a D_c \cos\alpha \sin 2\beta] / g. \end{gathered} \tag{3.18}$$

Таблица 3.2 – Соответствие между параметрами обменной спин-спиновой и магнитной анизотропии для четырех спиновых цепочек, образованных ионами меди в позициях Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) элементарной ячейки кристалла Cs_2CuCl_4 согласно данным из работ [70] и [67].

	Cu(1)	Cu(3)	Cu(2)	Cu(4)
D	D_a	$-D_a$	$-D_a$	D_a
	D_c	$-D_c$	D_c	$-D_c$
$\hat{\mathbf{g}}$	$\hat{\mathbf{g}}_1$		$\hat{\mathbf{g}}_2$	

Откуда следует, что магнитно-эквивалентные цепочки дают одинаковое значение для ширины линии, поскольку преобразование углов α, β для них эквивалентно, а перекрестное произведение компонент $D_a D_c$ своего знака не меняет. Если ширину линии для спиновых цепочек с ионами меди Cu(1) и Cu(3) обозначить как $\Delta H_{DM}^{(1)}$, а с Cu(2) и Cu(4) – $\Delta H_{DM}^{(2)}$, тогда ширина линии в Cs_2CuCl_4 из-за однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории в приближение независимых спиновых цепочек есть среднее арифметическое

$$\Delta H_{DM} = \frac{\Delta H_{DM}^{(1)} + \Delta H_{DM}^{(2)}}{2}. \tag{3.19}$$

Полученное выражение для ширины линии будет использовано в §3.3.3 для описания экспериментальных данных. Этот вклад в ширину линии будет рассмотрен совместно со вкладом из-за анизотропного взаимодействия Зеемана, которому посвящен следующий параграф.

3.3.2 Влияние магнитной неэквивалентности позиций ионов меди

Эффект магнитной неэквивалентности ионов меди на ширину линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 учитывается одновременно с межцепочечным изотропным обменным взаимодействием. Соответствующий гамильтониан можно представить как

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{DM}}_{\mathcal{H}_0} + \mu_B \mathbf{H}\hat{\mathbf{g}}\mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}\Delta\hat{\mathbf{g}}\mathbf{T}, \tag{3.20}$$

где

$$\mathcal{H}_{iso} = \sum_i J_{i,i'}\mathbf{S}_{1,i}\mathbf{S}_{1,i'} + \sum_j J_{j,j'}\mathbf{S}_{2,j}\mathbf{S}_{2,j'} + J'\sum_{<i,j>}\mathbf{S}_{1,i}\mathbf{S}_{2,j} \qquad (3.21)$$

– изотропная часть спин-гамильтониана; J' учитывает межцепочечные обменные связи, $\mathcal{H}_{DM}$ – однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории; $\mathbf{S}=\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2$ – полный спин, $\mathbf{T}=\mathbf{S}_1-\mathbf{S}_2$, $\hat{\mathbf{g}} = (\hat{\mathbf{g}}_1 + \hat{\mathbf{g}}_2)/2$, $\Delta\hat{\mathbf{g}} = (\hat{\mathbf{g}}_1 - \hat{\mathbf{g}}_2)/2$.

Если в рассматриваемом гамильтониане (3.20) положить $J' = 0$, то мы возвращаемся к случаю независимых спиновых цепочек, уже рассмотренному нами в предыдущем параграфе. В противном случае, когда $J' \neq 0$, в гамильтониане (3.20) помимо спин-спиновой анизотропии $\mathcal{H}_{DM}$ возникает эффективная спиновая анизотропия $\mathcal{H}_{AZ} = \mu_B \mathbf{H}\Delta\hat{\mathbf{g}}\mathbf{T}$ из-за магнитной неэквивалентности цепочек с $\Delta\hat{\mathbf{g}} \neq 0$ [см. формулу (3.4)]. Так как $[\mathbf{T}, \mathcal{H}_{ex}] \neq 0$, то $\mathcal{H}_{AZ}$ формально можно рассматривать в качестве возмущения по отношению к части $\mathcal{H}_0$ гамильтониана (3.20), как и прежде полагая, что $\mathcal{H}_{iso} \gg \mathcal{H}_{DM}$.

Вычислим ширину линии из-за $\mathcal{H}_{AZ} = \mu_B \mathbf{H}\Delta\hat{\mathbf{g}}\mathbf{T}$ методом моментов в высокотемпературном приближении. При вычислении второго и четвертого моментов, как и прежде, используем перестановочные соотношения (3.10), а также правило коммутации $[S_\sigma^\alpha, S_\tau^\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_\sigma^\gamma \delta_{\tau,\sigma}$ $(\sigma, \tau = 1,2)$. В результате для ширины линии по формуле (3.9) находим

$$\Delta H_{AZ} = C\frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{(h\nu_{res})^2}{J'\mu_B}\frac{G^2(\alpha,\beta)}{g^3}, \qquad (3.22)$$

где

$$\begin{aligned} G^2(\alpha,\beta) &= (\Delta g_{ac} n_c \cos\alpha \sin\beta + \Delta g_{ca} n_a \cos\beta)^2 + \\ &+ \frac{1}{2}\left[(\Delta g_{ac} n_c \cos\alpha\cos\beta - \Delta g_{ca} n_a \sin\beta)^2 + (\Delta g_{ac} n_c \sin\alpha)^2\right]. \end{aligned} \qquad (3.23)$$

Углы α и β определены диагонализацией взаимодействия Зеемана $\mu_B \mathbf{H}\hat{\mathbf{g}}\mathbf{S}$ при расчете эффективного g-фактора, определяемого выражением (3.5).

3.3.3 Сопоставление с экспериментом

Сопоставление экспериментальных данных с результатами теоретического расчета ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 начнем с анализа угловых зависимостей ширины линии в высокотемпературном приближении. Такому пределу на Рис. 3.9 для ширины линии, связанной с процессами спин-спиновой релаксации, может быть сопоставлена область температур вблизи температуры ~ 100 K, где ширина линии практически не меняется.

Оценку ширины линии в высокотемпературном приближении будем проводить, учитывая совместно вклады от взаимодействия Дзялошинского-Мории (3.17), (3.19) и анизотропного Зеемана (3.22)

$$\Delta H = \Delta H_{DM} + \Delta H_{AZ}. \qquad (3.24)$$

Результаты фитирования угловых зависимостей ширины линии ЭПР при температуре T=100 K формулой (3.24) на частотах X- и Q- диапазонов приведены на Рис. 3.10. При этом одновременно контролировалось описание угловых зависимостей эффективного g-фактора в X-диапазоне (Рис. 3.8) по формуле (3.5). В процессе фитирования параметры внутрицепочечного и межцепочечного обменных взаимодействий не изменялись и были взяты равными $J/k_B = 4.7$ K и $J' = 0.3J$ согласно [65]. В результате для параметров однородного взаимодействия ДМ и компонент **g**-тензоров магнитно-неэквивалентных ионов меди, в предположении об экспоненциальном спаде крыльев резонансной линии, $C = \pi/\sqrt{2}$, мы получили: $D_a = 0.33\text{K}(6.9\,\text{ГГц})$, $D_c = 0.36\text{K}(7.5\,\text{ГГц})$, $g_{aa}^{(1)} = g_{aa}^{(2)} = 2.2$, $g_{bb}^{(1)} = g_{bb}^{(2)} = -2.08$, $g_{cc}^{(1)} = g_{cc}^{(2)} = -2.3$, $g_{ac}^{(1)} = -g_{ac}^{(2)} = 0.25$, $g_{ca}^{(1)} = -g_{ca}^{(2)} = -0.056$. Найденные оценки для взаимодействия ДМ согласуются со значениями, полученными в работе [8], а компоненты **g**-тензоров – с теоретическим расчетом (3.4).

В X-диапазоне при температуре T=100 K вклад в ширину линии из-за анизотропного зеемановского взаимодействия оказывается чрезвычайно малым. Соответствующая высокотемпературная оценка по формуле (3.22) дает

$\Delta H_{AZ} \sim 5$ Э, тогда как на частоте Q $\Delta H_{AZ} \sim 70$ Э, и уже сопоставимую со вкладом в ширину линии $\Delta H_{DM} \sim 270$ Э. Причем такое утверждение можно распространить и на область меньших температур, если сравнивать угловые зависимости ширины линии, измеренные при температуре T=4.2 K на частотах 18 ГГц и 27 ГГц (Рис. 4.11), где явное влияние анизотропного зеемановского взаимодействия наблюдается только при 27 ГГц. Это обстоятельство позволяет нам пренебречь вкладом от анизотропного зеемановского взаимодействия и описать температурную зависимость ширины линии в X-диапазоне, рассматривая в качестве основного источника уширения линии однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории.

Выражение для ширины линии ЭПР из-за однородного взаимодействия ДМ найдено в §3.3.1 [формула (3.15)]. Температурная зависимость ширины линии заключена в спиновых корреляционных функциях, рассчитанных нами в главе 2 в рамках модели классических спинов Фишера и квантово-механическим методом функций Грина. Применение каждого из этих подходов в вычислении ширины линии рассмотрим последовательно.

В рамках квазиклассической модели Фишера ширина линии вычисляется с учетом четверных спиновых корреляционных функций. Для парных спиновых корреляций C_n и корреляционной функции $Z = \chi_S^{\alpha\alpha} / \chi_c$ (для S=1/2) используем выражения (2.12) и (2.15), вклады от четверных спиновых корреляционных функций $C'_{(4)} = 0$ и $C''_{(4)} = -[S(S+1)/3]^2 u^2 (1-\upsilon)^2$ рассчитывались по формулам (2.17)-(2.21).

В рамках квантово-механического подхода используем только парные корреляционные функции, значения которых табулированы в приложении (таблица A.1). Корреляционная функция Z рассчитывается по формуле (2.47). Результаты моделирования температурного хода ширины линии в рамках рассматриваемых подходов приведены на Рис. 3.12 вместе с экспериментальными температурными зависимостями ширины линии в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц. При этом значения компонент вектора ДМ были взяты по результатам анализа угловых зависимостей ширины линии при температуре 100 K. Наилучшее соответствие теории и эксперимента достигается при значении параметра внутрицепочечного обмена $J / k_B = 6.5\,\mathrm{K}$. Как видно, ширина линии, рассчитанная в рамках квазиклассического приближения и квантово-механического подхода, хорошо воспроизводит температурный ход ширины линии в Cs_2CuCl_4 в X-диапазоне. Однако квантово-механический подход дает лучшее соответствие с экспериментом в области низких температур.

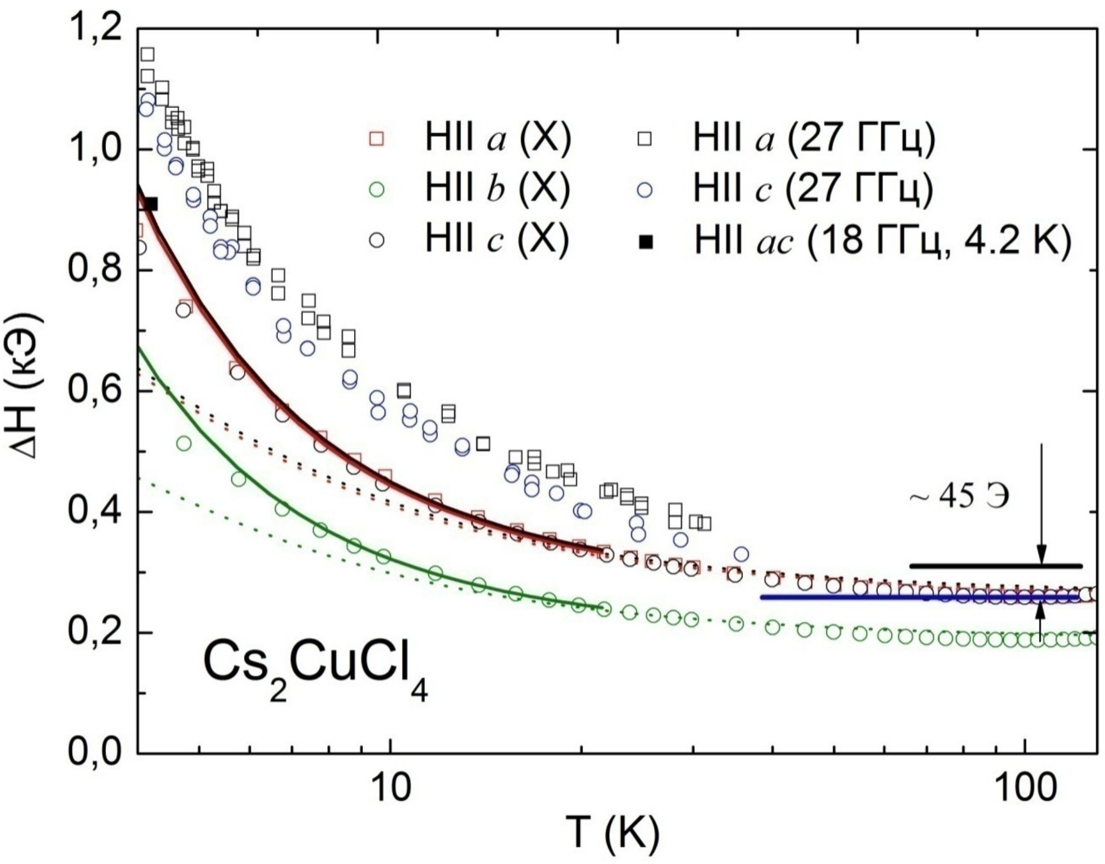

Рисунок 3.12 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц. Символы – эксперимент, кривые – теоретический расчет ширины линии в квазиклассическом приближении Фишера (точечная) и квантово-механическим подходом Кондо-Ямаджи (сплошная) [см. по тексту].

Температурные зависимости ширины линии в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц отличаются. С ростом температуры ширина линии на частоте 27 ГГц демонстрирует более крутой спад, нежели в X-диапазоне, при этом постепенно сближаясь со значением ширины линии в X-диапазоне. Причем для ориентации $\mathbf{H} \parallel c$ это сближение более очевидно, чем для ориентации $\mathbf{H} \parallel a$. Такое поведение температурной зависимости ширины линии на частоте 27 ГГц поддается объяснению, если принять во внимание дополнительный (помимо взаимодействия ДМ) температурно-зависимый источник уширения линии из-за магнитной неэквивалентности позиций меди. Во-первых, как уже нами отмечалось, влияние анизотропного взаимодействия Зеемана эффективно как в области низких, так и в области высоких температур и подтверждением этому служат угловые зависимости ширины линии, снятые при температурах 4.2 и 100 K на разных частотах (см. Рис. 3.10 и 3.11). Во-вторых, на частоте 18 ГГц при температуре 4.2 K, когда влияния анизотропного взаимодействия Зеемана на ширину линии практически нет (мало ощутимая вариация ее угловой зависимости все же находится в пределах точности измерения $< 10\% \cdot \Delta H$), ширина линии составляет ~ 900 Э и близка к значению ширины линии, измеренной в X-диапазоне (см. Рис. 3.12). Более того, оценки ширины линии от анизотропного взаимодействия Зеемана на частоте 27 ГГц по формуле (3.22) соответствуют измеренным значениям в области высоких температур: при ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ $\Delta H_{AZ} \sim 45$ Э и при ориентации $\mathbf{H} \parallel c$ $\Delta H_{AZ} \sim 5$ Э (см. Рис. 3.12).

Вообще говоря, последовательный микроскопический численный расчет температурной зависимости ширины линии из-за анизотропного взаимодействия Зеемана в Cs_2CuCl_4 предполагает знание спин-спиновых корреляционных функций для двумерной гейзенберговской модели спинов на треугольной решетке, нахождение которых само по себе представляет весьма непростую и отдельную задачу. Для краткости мы проведем качественное рассмотрение ширины линии в рамках теории Кубо-Томиты как $\Delta H_{AZ} \propto M_2$. Второй момент линии (2.60) для $\mathcal{H}_{AZ} = \mu_B \mathbf{H} \Delta \hat{\mathbf{g}} \mathbf{T}$ находится точно и выражается через спиновые корреляторы

$$M_2 = \frac{1}{\hbar^2} G^2(\alpha, \beta) \left[1 - Z_{12} / Z \right], \tag{3.25}$$

где $Z = < S^+ S^- >$ – корреляционная функция на полном спине **S**=**S**$_1$+**S**$_2$, $\chi_{12} = < S_1^+ S_2^- >$ – корреляционная функция между спиновыми подсистемами с различными **g**-тензорами, угловой фактор $G^2(\alpha, \beta)$ определяется выражением (3.23). Так как в Cs_2CuCl_4 межцепочечный обмен антиферромагнитного характера ($J' > 0$), то $Z_{12} < 0$. В пределе $T \to \infty$ корреляции между спиновыми цепочками пропадают и $Z_{12} \to 0$. Это означает, что корреляционная функция $|Z_{12}|$ представляет собой убывающую функцию с ростом температуры. Корреляционная функция Z связана со спиновой восприимчивостью системы выражением $Z = \chi / \chi_c$, откуда следует, что Z является монотонно возрастающей функцией, стремящейся к своему высокотемпературному пределу $Z(\infty) = 1$. В результате такого достаточно простого анализа температурного хода корреляционных функций Z и Z_{12} приходим к выводу, что второй момент линии (3.25) должен расти с понижением температуры, а резонансная линия уширяться.

По угловым зависимостям ширины линии на частотах 18 ГГц и 27 ГГц можно оценить температурно-зависимые вклады от однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории и анизотропного взаимодействия Зеемана при температуре 4.2 K. Для этого будем исходить из выражения для ширины линии в высокотемпературном приближении (3.24), приписывая каждому из вкладов свой «весовой» множитель

$$\Delta H = f_1 \Delta H_{DM} + f_2 \Delta H_{AZ}. \tag{3.26}$$

Так как на частоте 18 ГГц вклад в ширину линии из-за анизотропного взаимодействия Зеемана пренебрежимо мал ($f_2 = 0$), то, сопоставляя (3.26) с экспериментальной угловой зависимостью ширины линии на частоте 18 ГГц, получаем $f_1 = 2.4$. Далее, используя полученное значение для веса f_1 в (3.26) и сопоставляя ΔH с угловой зависимостью ширины линии на частоте 27 ГГц, получаем $f_2 = 5$ (см. Рис. 3.11). При этом мы слегка варьировали значения недиагональных компонент **g**-тензоров: $g_{ac}^{(1)} = -g_{ac}^{(2)} = 0.27$, $g_{ca}^{(1)} = -g_{ca}^{(2)} = -0.15$, в то время как диагональные значения не изменялись, $g_{aa}^{(1)} = g_{aa}^{(2)} = 2.25$,

$g_{bb}^{(1)} = g_{bb}^{(2)} = -2.12$, $g_{cc}^{(1)} = g_{cc}^{(2)} = -2.33$ и были взяты по экспериментальным данным при температуре 4.2 K (Рис. 3.7). Из проведенного анализа можно сделать следующий вывод: являясь относительно малым по величине, вклад в ширину линии из-за анизотропного взаимодействия Зеемана на частоте 27 ГГц демонстрирует более сильную (по сравнению с вкладом в ширину линии из-за взаимодействия ДМ) температурную зависимость. При температуре 4.2 K отношение соответствующих температурных факторов составляет $f_2 / f_1 \sim 2$.

3.4 Резюме

- Основным источником уширения линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 в области температур $T_{CW} < T < 120$ K является однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории.
- На достаточно высоких частотах наблюдения (27 ГГц и 34 ГГц) заметное влияние на ширину линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 оказывает эффект магнитной неэквивалентности ионов меди. Это подтверждается измерениями угловых зависимостей ширины линии в области низких (4.2 K) и высоких (100 K) температур на разных частотах.
- По угловым зависимостям ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 определены значения компонент вектора Дзялошинского-Мории, D_a=0.33 K (6.9 ГГц), D_c=0.36 K (7.5 ГГц) и величины компонент **g**-тензоров магнитно-неэквивалентных ионов меди $g_{aa}^{(1)} = g_{aa}^{(2)} = 2.2$, $g_{bb}^{(1)} = g_{bb}^{(2)} = -2.08$, $g_{cc}^{(1)} = g_{cc}^{(2)} = -2.3$, $g_{ac}^{(1)} = -g_{ac}^{(2)} = 0.25$, $g_{ca}^{(1)} = -g_{ca}^{(2)} = -0.056$.
- Спиновая динамика на малых волновых векторах, регистрируемая методом ЭПР в Cs_2CuCl_4, хорошо описывается моделью одномерного гейзенберговского антиферромагнетика с учетом антисимметричного спин-спинового взаимодействия.

Глава 4. Анизотропные обменные взаимодействия в $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$

Синтезированное в 2007 году органометаллическое соединение $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ [9] обладает лестничной магнитной структурой с доминирующим обменным взаимодействием вдоль «направляющих» лестниц. Такая магнитная структура, фактически, является первым шагом при переходе от одномерного гейзенберговского магнетизма к трехмерному. Спектр магнитных возбуждений кристалла $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ имеет спиновую щель, присущую одномерному халдейновскому магнетику из спинов S=1. Внешнее магнитное поле приводит к закрытию щели и возможности пребывания системы как в магнитно-упорядоченной фазе, так и в фазе одномерной спиновой жидкости Томонаги-Латтинжера [92], [93].

Предыдущие исследования спиновой динамики $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ не учитывали вклада анизотропных спин-спиновых взаимодействий в общий гамильтониан системы. Однако недавно проведенное исследование $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ методом ЭПР [94] показало, что низкотемпературная и высокотемпературная спиновая динамика обусловлена влиянием анизотропных обменных взаимодействий.

В настоящей главе мы обсуждаем механизмы спин-спиновой релаксации в данном соединении, проводим моделирование угловой анизотропии ширины линии ЭПР и оцениваем величины параметров анизотропных обменных взаимодействий.

4.1 Общая характеристика системы

4.1.1 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура соединения $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ имеет моноклинную пространственную группу симметрии P2(1)/n с параметрами решетки a=7.504 Å, b=31.613 Å (β=98.972°), c=8.206 Å при температуре

T=77 K [9]. Структура кристалла изображена на Рис. 4.1. Элементарная ячейка кристалла содержит четыре иона меди $Cu^{2+}(3d^9)$ в позициях

$$\mathrm{Cu}(1)\!: x, y, z; \quad \mathrm{Cu}(2)\!: x-1/2, 1/2-y, z+1/2;$$
$$\mathrm{Cu}(3)\!: 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z; \quad \mathrm{Cu}(4)\!: 1-x, 1-y, 1-z,$$

где x=0.712, y=0.128, z=0.147. Ионы меди находятся в искаженном тетраэдрическом окружении из ионов брома Br^{-}, образуя комплексы $CuBr_4^{2-}$ с межатомными расстояниями Cu-Br в интервале 2.35-2.41 Å. Подрешетки ионов меди образуют лестничные структуры. Четыре иона меди в элементарной ячейке кристалла принадлежат двум разным лестницам с «перекладинами» вдоль направлений векторов $\mathbf{d}_1$(0.424,0.256,0.294) и $\mathbf{d}_2$(-0.424,0.256,-0.294). Пара ионов меди на перекладинах лестниц имеет центр инверсии, а вся лестничная структура воспроизводится трансляцией ионов меди на перекладинах вдоль оси *a* кристалла. Каждая из лестниц получается из соседней к ней ее поворотом вокруг винтовой оси 2-го порядка вдоль оси *b* кристалла. Между лестницами в плоскостях *ac* кристалла располагаются органические немагнитные комплексы диметилпиридина 2,3-dmpyH=($C_7H_{10}N$). Для краткости обозначения данного соединения в литературе принята аббревиатура DIMPY.

Образцы кристалла DIMPY выращены методом выпаривания из водного раствора [9]. Они представляют собой кристаллы черно-пурпурного цвета, характерного для соединений с содержанием ионов брома, имеют продолговатую форму вдоль оси *a* с хорошо выраженными гранями, ортогональными оси *b* кристалла.

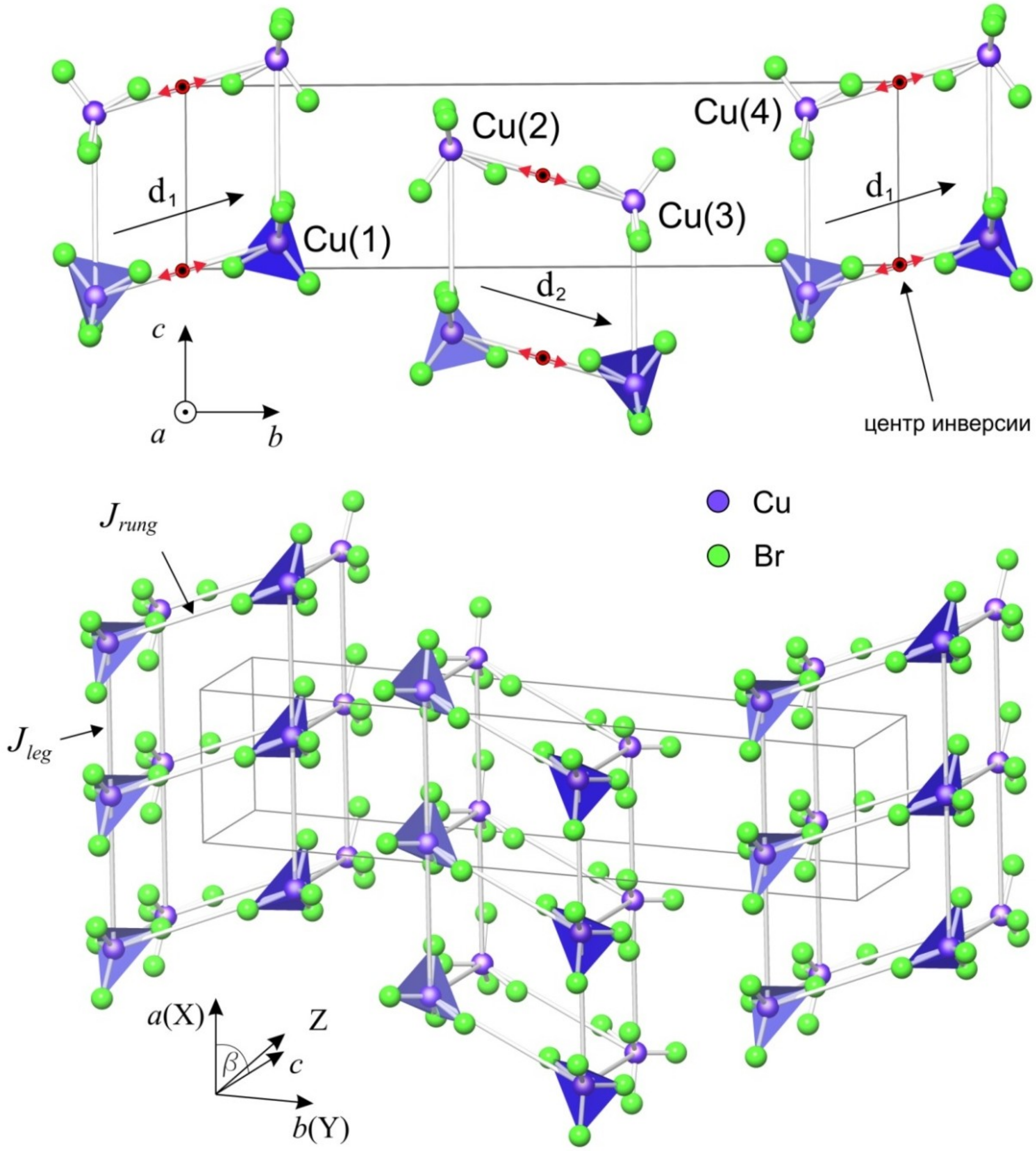

Рисунок 4.1 – Кристаллическая структура соединения $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$ (согласно данным рентгеноструктурного анализа [9])[1]. Элементарная ячейка кристалла выделена тонкой сплошной линией. Векторы $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$ направлены вдоль перекладин лестниц. Для простоты изображение органических комплексов 2,3-dmpyH опущено.

[1] Структура кристалла построена при помощи программы Balls&Sticks ver. 1.80 beta, используя данные о кристаллографической структуре CIF (http://pubs.acs.org).

4.1.2 Обменные связи

Исследования намагниченности и магнитной восприимчивости кристалла DIMPY оказались первыми в идентификации его спиновой структуры. Магнитная восприимчивость, измеренная в интервале температур (1.8-325 K) [9] для поликристалла DIMPY, представлена на Рис. 4.2. Наличие единственного широкого максимума при температуре 11 K, а также стремительный спад восприимчивости к нулевому значению в области низких температур свидетельствуют о низкоразмерной природе магнетизма с основным синглетным (S=0) состоянием. Температурная зависимость восприимчивости хорошо описывается моделью антиферромагнитной гейзенберговской спиновой лестницы из спинов S=1/2 [95] с доминирующей изотропной обменной связью вдоль направляющих лестниц (J_{leg}=16.85 K), более слабой обменной связью на перекладинах и со значением спиновой щели Δ=3.69 K между основным синглетным (S=0) и возбужденным триплетным (S=1) спиновыми состояниями [9].

Численное моделирование восприимчивости по принципу восходящего алгоритма («buttom-up») [9] убедительно показало, что обменные связи в кристалле наиболее эффективно реализуются между комплексами $CuBr_4^{2-}$ вдоль оси *a* кристалла и вдоль векторов $\mathbf{d}_1$и $\mathbf{d}_2$ лестничной структуры, соотношение обменных интегралов составило $x=J_{leg}/J_{rung}\sim 2.2$.

Наличие спиновой щели подтверждается данными по измерению намагниченности в монокристалле DIMPY как функции внешнего постоянного магнитного поля [96] (см. Рис. 4.3). При температуре 480 мK кривая намагниченности имеет особенности в точках H_{c1}=2.8 и H_{c2}=29.0 Тл. Критическое поле H_{c1} характеризует порядок величины щели $\Delta=g_b\mu_B H_{c1}$=4.0 K(g_b=2.2), сопоставимый со значением Δ=3.69 K, полученным в результате анализа магнитной восприимчивости [9]. При критическом значении поля H_{c2}=29.0 Тл

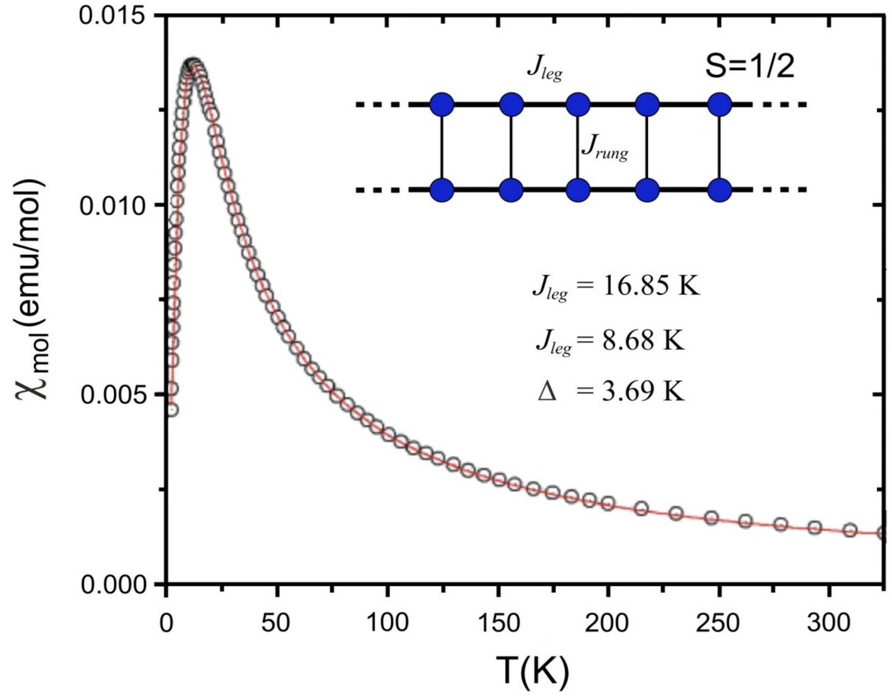

Рисунок 4.2 –Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристалла DIMPY [9]. Кружками изображены экспериментальные данные (H=1 Э), сплошная линия – теоретический расчет для антиферромагнитной спиновой лестницы с сильным изотропным обменным взаимодействием на направляющих.

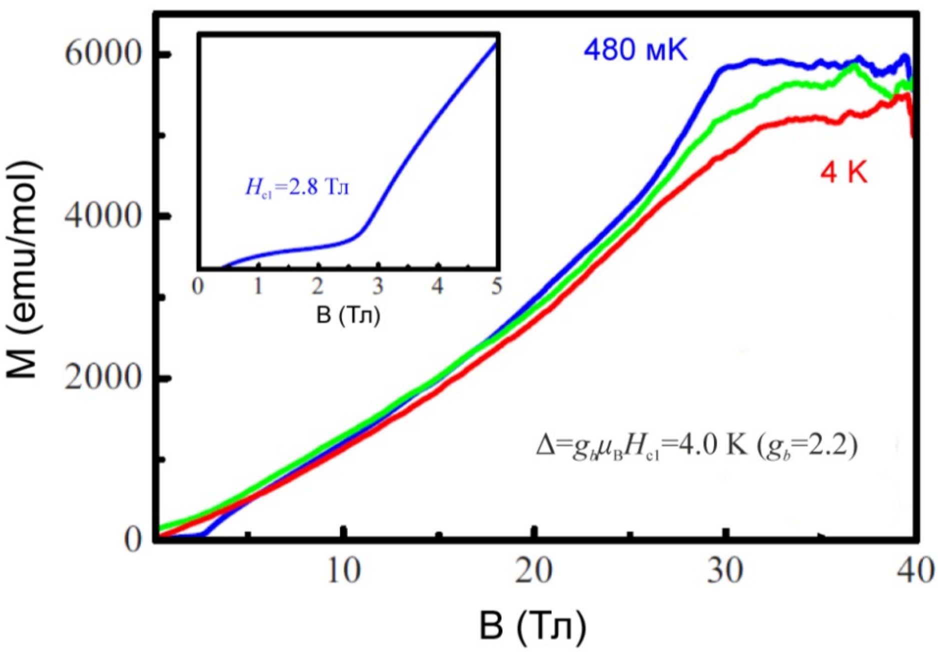

Рисунок 4.3 – Намагниченность как функция внешнего магнитного поля (**H**‖*b*) в монокристалле DIMPY при температурах 480 мК, 1.6 K и 4 K (цветные линии) [96].

наступает насыщение намагниченности. При температурах 1.6 K и 4 K особенности намагниченности в точке H_{c1} проявляются менее выразительно.

Детальное нейтронографическое исследование кристалла DIMPY совместно с измерениями его термодинамических свойств было проведено Дэйвом Шмидигером с соавторами [97, 98, 99]. Анализ спектров неупругого рассеяния нейтронов в нулевом магнитном поле на дейтерированных образцах DIMPY $(C_7D_{10}N)_2CuBr_4$ позволил уточнить размеры спиновой щели и значения параметров обменных взаимодействий: Δ_{INS}=0.34 мэВ (3.83 K), J_{leg}=1.42 мэВ (16.47 K), $x=J_{leg}/J_{rung}$=1.72; расчеты спектров неупругого рассеяния нейтронов, теплоемкости, намагниченности методом ренормгруппы матрицы плотности (DMRG) хорошо воспроизвели экспериментальные данные и тем самым подтвердили модель гейзенберговской спиновой лестницы с гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = J_{leg}\sum_i(\mathbf{S}_{1,i}\mathbf{S}_{1,i+1} + \mathbf{S}_{2,i}\mathbf{S}_{2,i+1}) + J_{rung}\sum_i \mathbf{S}_{1,i}\mathbf{S}_{2,i} + \mathcal{H}_Z, \qquad (4.1)$$

где 1,2 нумеруют направляющие спиновой лестницы, $\mathcal{H}_Z$ – энергия Зеемана.

Оценка величины межлестничного обменного взаимодействия в рамках приближения среднего поля составила $nJ'_{MF} = 6.3$ мкэВ [98] (n – количество взаимодействующих спиновых лестниц), а более точное значение обменного интеграла между магнитно-неэквивалентными лестницами по данным ЭПР в DIMPY [94] составило $J_{inter} \lesssim 5$ мК(0.4 мкэВ). Обе оценки свидетельствуют о малости межлестничной обменной связи по сравнению с величинами обменных связей внутри спиновых лестниц и тем самым о применимости одномерной модели магнитной структуры кристаллу DIMPY.

4.2 ЭПР в $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$

В данном параграфе мы приводим результаты исследования монокристалла DIMPY методом ЭПР [94]. Измерения, анализ спектров ЭПР и их интерпретация в низкотемпературной (щелевой) фазе $T < T_m \simeq 9$ K проведены Глазковым В.Н. и

Красниковой Ю.В.[1]. В работе [94] автором настоящей работы проведен теоретический анализ источников анизотропных спин-спиновых взаимодействий, расчет и моделирование ширины линии ЭПР в парамагнитной фазе кристалла DIMPY.

4.2.1 Анизотропия g-фактора и ширины линии

Резонансные линии ЭПР монокристалла DIMPY имеют лоренцеву форму. Примеры спектров поглощения и угловые зависимости g-фактора и ширины линии ЭПР при температуре 77 K представлены на Рис. 4.4. Кристалл DIMPY имеет моноклинную симметрию. Оси декартовой системы координат естественно выбрать как $X \| a$, $Y \| b$ и $Z \| c^*$ (см. Рис. 4.1). Резонансные линии соответствуют двум магнитно-неэквивалентным спиновым лестницам: при ориентации поля $\mathbf{H} \| Y$ и $\mathbf{H} \perp Y$ лестницы являются эквивалентными по отношению к магнитному полю и наблюдается одиночная линия, тогда как в иных ориентациях магнитного поля наблюдаются две линии [94]. Угловые зависимости g-фактора описываются аксиально-симметричными **g**-тензорами ($g_{\|}$=2.296$\pm$0.010, $g_{\perp}$=2.040$\pm$0.006) для иона меди $Cu^{2+}(3d^9)$ с направлениями главных осей **g**-тензоров $\boldsymbol{n}_{g1,2}$=[$\mp$0.5704,0.8211,$\pm$0.0199][2] [94]. Анизотропия g-фактора (2.03-2.3) согласуется с измерениями g-фактора на порошках DIMPY [100].

---

[1] Институт физических проблем им. П.Л. Капицы, Москва; Московский физико-технический институт, Долгопрудный.
[2] В системе координат *XYZ*.

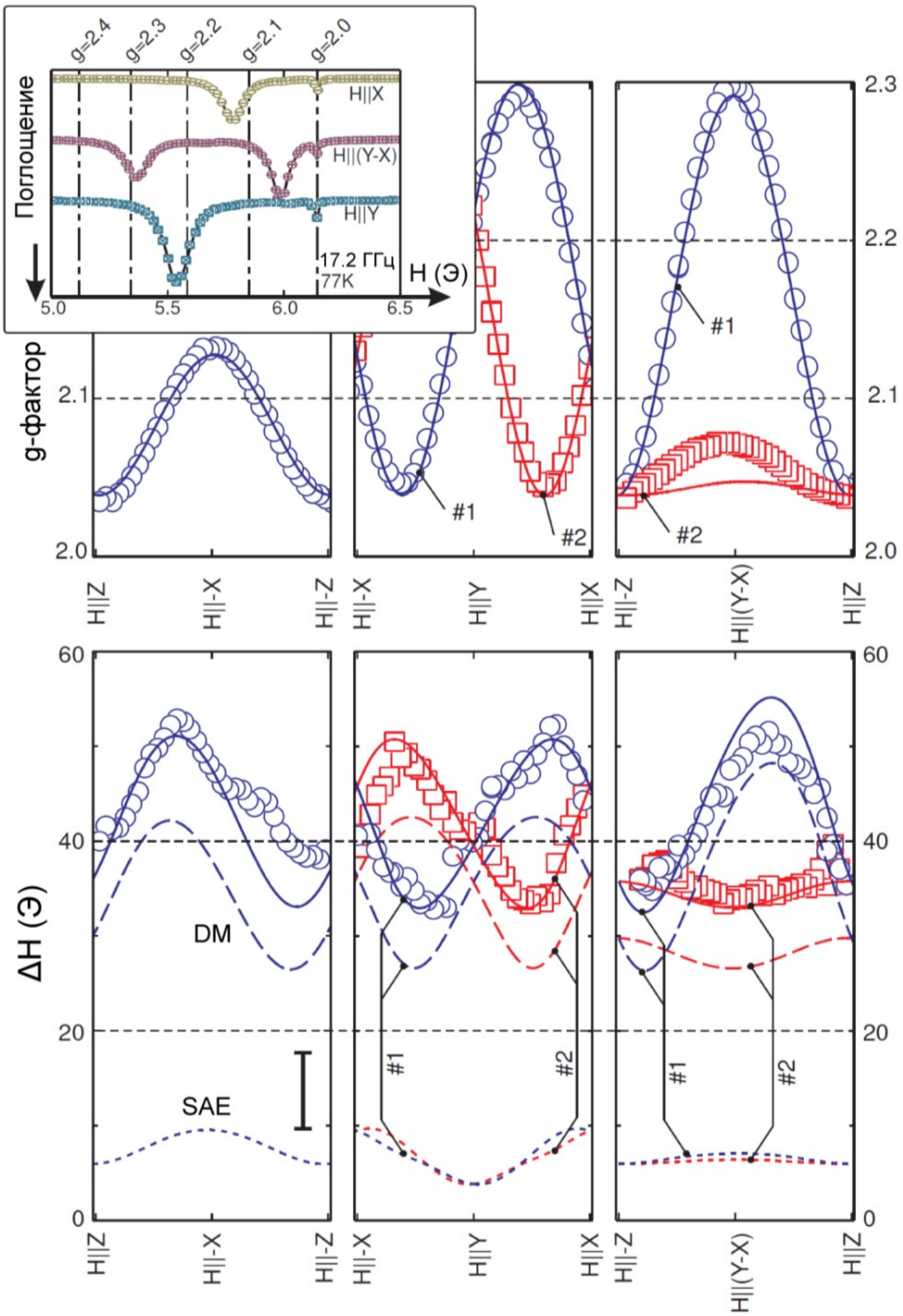

Рисунок 4.4 – Угловые зависимости g-фактора и ширины линии ЭПР в монокристалле DIMPY при температуре 77 K на частоте 17.2 ГГц [94]. Символы – эксперимент, кривые – расчет. Ширина линии: пунктирная кривая (вклад от взаимодействия ДМ), точечная – вклад от симметричного анизотропного обменного взаимодействия, сплошная – полная ширина линии. Цифры 1 и 2 соответствуют номерам спиновых лестниц. Вставка: спектры поглощения при различных ориентациях магнитного поля, линия на g-факторе 2.00 (6.13 кЭ) соответствует реперному сигналу от ДФПГ.

4.2.2 Низкотемпературная динамика. Спиновая щель

На Рис. 4.5 представлена температурная эволюция спектра поглощения в кристалле DIMPY при ориентации магнитного поля **H**∥(X-Y), когда резонансные линии [низкополевая (левая) A, высокополевая (правая) B] от двух лестниц максимально разрешены (см. Рис. 4.4: вставка). При температурах T<10 K наблюдается уменьшение интенсивности линий вплоть до температуры 450 мK, при этом в области $T \lesssim 1\text{K}$ происходит расщепление обеих линий A и B на компоненты A1, A2 и B1, B2, соответственно [94]. В области низких температур ($T \lesssim 1\text{K}$) интенсивности всех компонент описываются законом Аррениуса [$I \propto \exp(-\Delta / T)$] с энергией активации $\Delta_1 = 2.2 \pm 0.2\text{K}$ (для более интенсивных компонент A1 и B1) и $\Delta_2 = 4.5 \pm 0.7\text{K}$ (для менее интенсивных компонент A2 и B2) [см. Рис. 4.6 (i)]. При этом энергия активации Δ_1 имеет зависимость от внешнего магнитного поля, близкую к закону $\Delta_1 \simeq \Delta_{INS} - g\mu_B H$ [94]. Δ_2 от поля не зависит и соответствует значению спиновой щели $\Delta_{INS} = 0.33\,\text{мэВ} = 3.85\text{K}$ [94], определенному по неупругому рассеянию нейтронов [98]. Экспериментальные результаты находятся в соответствии со схемой возбуждений щелевого магнетика с основным синглетным (S=0) и возбужденным трипленым (S=1) состояниями в магнитном поле [см. Рис. 4.6 (ii): вставка]. Появление в спектрах хорошо разрешенных компонент связано с расщеплением триплетного состояния (S=1) в нулевом магнитном поле из-за анизотропных спин-спиновых взаимодействий [94]. Такой эффект уже наблюдался в спин-щелевых магнетиках $TlCuCl_3$ [101], PHCC [102]. Максимальное расщепление резонансных линий $\Delta H_{res} = H_{res}^{B2} - H_{res}^{B1} \simeq 150\,\text{Э}$ наблюдается для правой компоненты и составляет ≈ 20 мK [94].

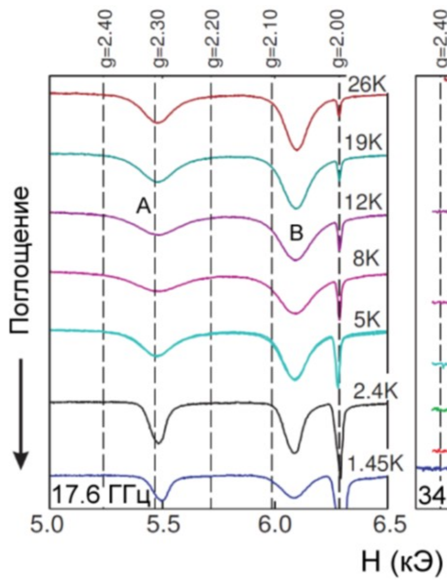

Рисунок 4.5 – Температурная эволюция спектра поглощения в монокристалле DIMPY при ориентации магнитного поля **H**∥(X+Y) [94]. Линия на g-факторе 2.00 соответствует радикалу ДФПГ.

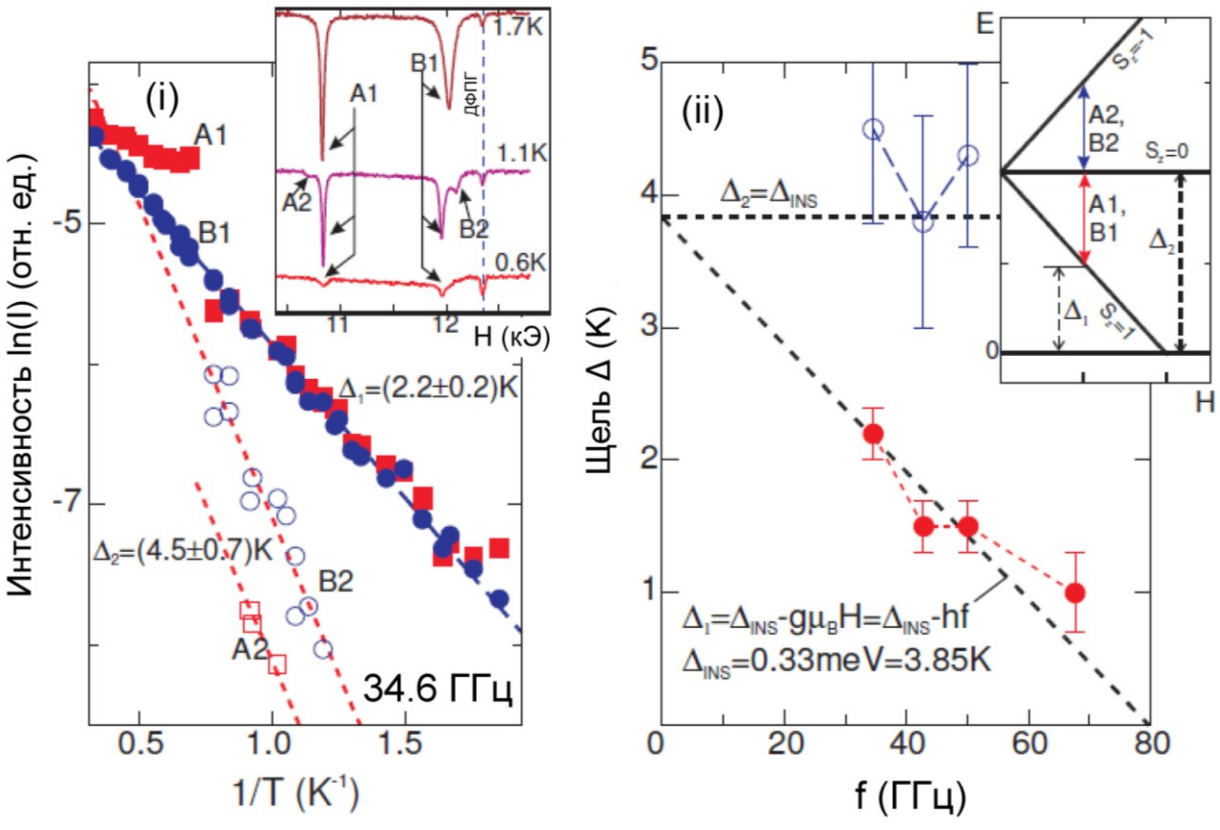

Рисунок 4.6 – (i) Температурная зависимость интенсивности поглощения на частоте 34.6 ГГц, (ii) частотная зависимость энергии активации компонент в монокристалле DIMPY [94]. Символы – экспериментальные данные, пунктирные кривые – результат фита по формулам [94]. Вставка: диаграмма расщеплений состояний магнетика (S=1) в магнитном поле.

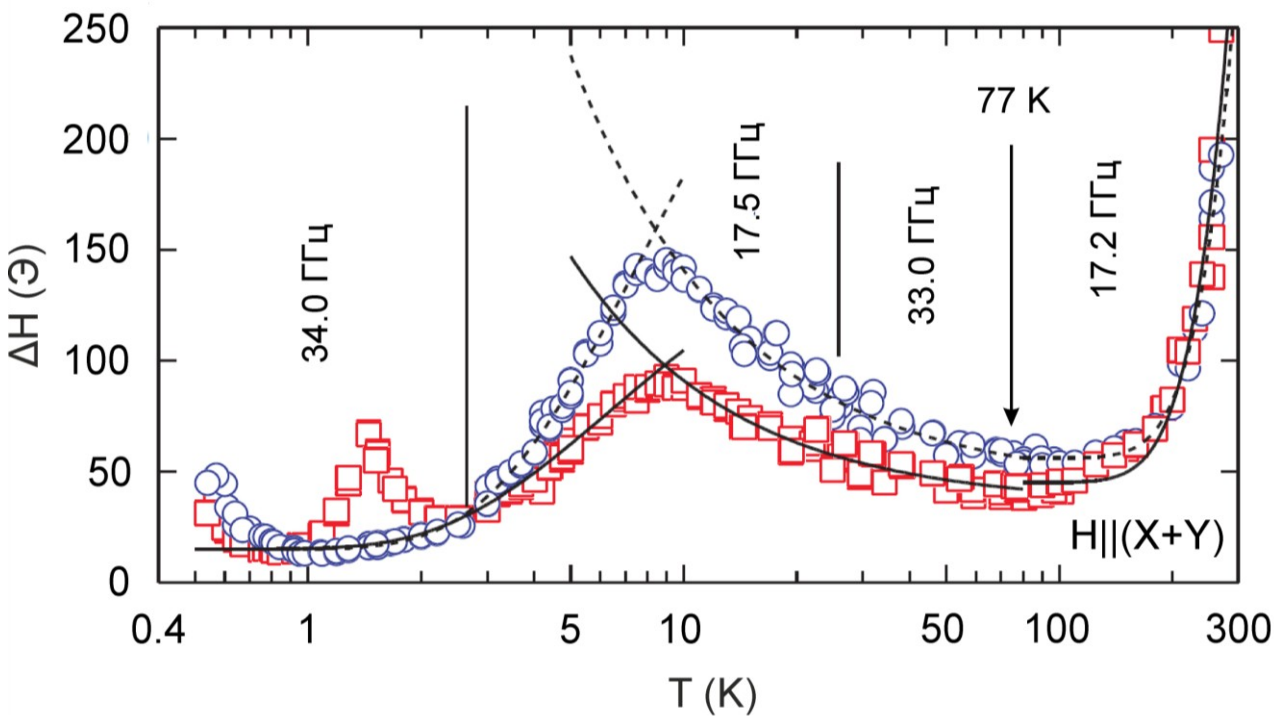

Рисунок 4.7 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР в монокристалле DIMPY при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \| (X+Y)$ [94]. Символы – экспериментальные данные: низкополевая компонента A(кружки), высокополевая компонента B (квадраты). Линии – расчет по формулам [94].

4.2.3 Температурная эволюция ширины линии

Температурная зависимость ширины линии ЭПР в DIMPY, измеренная в интервале температур (400 мK – 300 K), демонстрирует различные режимы спиновой релаксации [94]. На Рис. 4.7 приведена температурная зависимость ширины линии ЭПР в ориентации $\mathbf{H} \| (X+Y)$. В области температур 1 K $< T <$ 7 K и 70K $< T <$ 300 K уширение линий с возрастанием температуры имеет термоактивационный характер $\Delta H \propto \exp(-\Delta / T)$. Соответствующие значения энергии активации Δ составили 10 ± 4 K и 1400 ± 150 K при всех трех ориентациях магнитного поля [94]. Уширение линии при высоких температурах, по-видимому, связано с процессами спин-решеточной релаксации, а в области температур 1.5 K < T< 7 K объясняется щелевым характером спиновых возбуждений [94].

Положение максимума ширины линии при температуре $T_{\mathrm{m}} = 9$ K одинаково при всех ориентациях магнитного поля и соответствует кроссоверу между фазовым состоянием со спиновой щелью и парамагнитной фазой DIMPY со спин-спиновой релаксацией в области температур $15\mathrm{K} < T < 80$ K, где ширина линии следует высокотемпературной асимптотике $\propto T^{-1}$ [94], характерной для однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории. Пик ширины линии при температуре ~ 1 K у высокополевой компоненты связан с расщеплением триплетного состояния. Причина уширения линии в области низких температур $T \lesssim 1\mathrm{K}$, наблюдаемого и при других ориентациях магнитного поля, пока остается непонятным.

4.3 Расчет угловой зависимости ширины линии ЭПР в модели «спиновая лестница»

Симметрийные свойства кристалла DIMPY накладывают ограничения на допустимые в нем анизотропные обменные взаимодействия, выступающие в качестве основных источников уширения линий ЭПР в магнитно-концентрированных системах. Наличие центра инверсии между ионами меди на перекладинах спиновых лестниц налагает строгий запрет на существование антисимметричного анизотропного обмена вдоль этих направлений на перекладинах спиновых лестниц, тогда как трансляционная симметрия вдоль оси *a* кристалла допускает существование однородного взаимодействия Дзялошинского-Мория вдоль направляющих лестниц. Наличие симметричного анизотропного обменного взаимодействия возможно как на направляющих, так и на перекладинах спиновых лестниц. Это обстоятельство существенно упрощает анализ источников уширения линии ЭПР в кристалле DIMPY.

4.3.1 Взаимодействие Дзялошинского-Мории спинов вдоль направляющих лестницы

Рассмотрим гамильтониан для спиновой лестницы со спинами S=1/2 (4.1) с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории вдоль направляющих

$$\mathcal{H}_{DM} = \sum_i \sum_{l=1,2} \mathbf{D}_l \cdot (\mathbf{S}_{l,i} \times \mathbf{S}_{l,i+1}), \tag{4.2}$$

где индексы $i(l)$ нумеруют перекладины (направляющие) лестницы, вектора Дзялошинского-Мории вдоль направляющих разные ($\mathbf{D}_1 \neq \mathbf{D}_2$). При этом будем считать, что все спины лестницы являются магнитно-эквивалентными и в общем случае описываются анизотропным **g**-тензором. Применяя метод моментов (§1.1.4) для ширины линии ЭПР в высокотемпературном приближении ($T \gg J_{leg} / k_B$), получаем

$$\Delta H_{DM} = \frac{C}{\sqrt{2}} \frac{D_1^2(\alpha,\beta) + D_2^2(\alpha,\beta)}{\mu_B \tilde{J}_D g(\theta,\varphi)}, \tag{4.3}$$

где $\tilde{J}_D = \sqrt{J_{leg}^2 + 2J_{rung}^2}$ – эффективный обменный интеграл, введенный Хубером [103], $g(\theta,\varphi)$ – эффективный g-фактор (1.44), угловой фактор $D_l^2(\alpha,\beta)$ определяется преобразованием (1.42) для каждой направляющей (l=1,2).

Обратим внимание, что если в выражении (4.3) принять J_{rung}= 0, а вектора Дзялошинского-Мории равными ($\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2$), то автоматически приходим к ранее найденному выражению (3.17) для ширины линии ЭПР спиновой цепочки S=1/2 с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории.

4.3.2 Симметричное анизотропное обменное взаимодействие спинов вдоль направляющих и на перекладинах лестницы

Для симметричного анизотропного обменного взаимодействия вдоль направляющих и на перекладинах лестницы соответствующий гамильтониан может быть записан следующим образом:

$$\mathcal{H}_{SAE}=\sum_i\sum_{l=1,2}\mathbf{S}_{l,i}\hat{\mathbf{A}}_l^{leg}\mathbf{S}_{l,i+1}+\sum_i\sum_{l=1,2}\mathbf{S}_{1,i}\hat{\mathbf{A}}_i^{rung}\mathbf{S}_{2,i}, \qquad (4.4)$$

где первое слагаемое описывает симметричное анизотропное обменное взаимодействие спинов меди вдоль направляющих, а второе – на перекладинах лестницы. Аналогично §1.3.1, применяя метод моментов в высокотемпературном приближении для ширины линии ЭПР, обусловленной анизотропным обменом вдоль направляющих лестницы, находим

$$\Delta H_{SAE}^{leg}=\frac{C}{8\sqrt{6}}\frac{K_1^2(\alpha,\beta)+K_2^2(\alpha,\beta)}{\mu_B\tilde{J}_S g(\theta,\varphi)}, \qquad (4.5)$$

где $\tilde{J}_S=\sqrt{J_{leg}^2+2/3J_{rung}^2}$ – эффективный интеграл обменного сужения, $K_l^2(\alpha,\beta)=K_1(\alpha,\beta)+K_2(\alpha,\beta)+10K_3(\alpha,\beta)$ – угловой фактор для каждой направляющей (l=1,2), в котором

$$\begin{gathered}K_1=\begin{bmatrix}J_{XX}(\cos^2\alpha\cos^2\beta-\sin^2\alpha)+J_{YY}(\sin^2\alpha\cos^2\beta-\cos^2\alpha)+\\+J_{ZZ}\sin^2\beta+J_{XY}\sin2\alpha(\cos^2\beta+1)-(J_{YZ}\sin\alpha+J_{XZ}\cos\alpha)\sin2\beta\end{bmatrix}+\\+\begin{bmatrix}(J_{XX}-J_{YY})\cos\beta\sin2\alpha-2J_{XY}\cos2\alpha\cos\beta+\\+(J_{YZ}\cos\alpha-J_{XZ}\sin\alpha)2\sin\beta\end{bmatrix}^2,\end{gathered} \qquad (4.6)$$

$$K_2=\begin{bmatrix}J_{XX}(3\cos^2\alpha\sin^2\beta-1)+J_{YY}(3\sin^2\alpha\sin^2\beta-1)+J_{ZZ}(3\cos^2\beta-1)+\\+3J_{XY}\sin2\alpha\sin^2\beta+3J_{YZ}\sin\alpha\sin2\beta+3J_{XZ}\cos\alpha\sin2\beta\end{bmatrix}^2, \qquad (4.7)$$

$$\begin{gathered}K_3=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}(J_{XX}\cos^2\alpha+J_{YY}\sin^2\alpha-J_{ZZ}+J_{XY}\sin2\alpha)\sin2\beta+\\+J_{YZ}\sin\alpha\cos2\beta+J_{XZ}\cos\alpha\cos2\beta\end{bmatrix}^2+\\+\begin{bmatrix}\frac{1}{2}(J_{XX}-J_{YY})\sin\beta\sin2\alpha-\frac{1}{2}J_{XY}\sin\beta\cos2\alpha-\\-J_{YZ}\cos\alpha\cos\beta+J_{XZ}\sin\alpha\cos\beta\end{bmatrix}^2.\end{gathered} \qquad (4.8)$$

Здесь $J_{\mu\tau}$ – компоненты тензора симметричного обмена в кристаллографической системе координат ($\mu,\tau=X,Y,Z$). Выражения (4.6), (4.7), (4.8) также могут быть записаны через компоненты $\lambda_{\eta\gamma}(\alpha,\beta)$ тензора симметричного обмена $\hat{\mathbf{A}}^{leg}$ в лабораторной системе координат ($\eta,\gamma=x,y,z$) как $K_1=(\lambda_{xx}-\lambda_{yy})^2+4\lambda_{xy}^2$, $K_2=(2\lambda_{zz}-\lambda_{xx}-\lambda_{yy})^2$, $K_3=\lambda_{xx}^2+\lambda_{yz}^2$ и в частном случае, когда $J_{xz}=J_{yz}=0$, в точности совпадают с результатом, полученным ранее в работе [104] (см. формулы A2-A4).

В случае симметричного анизотропного обмена на перекладинах лестницы расчет соответствующего вклада в ширину линии ЭПР ΔH_{SAE}^{rung} приводит к аналогичной формуле для ΔH_{SAE}^{leg}, но только с другим нормировочным множителем:

$$\frac{\Delta H_{SAE}^{leg}}{\Delta H_{SAE}^{rung}} = \left[\frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1+(2/3)x^2}} \right] \cdot \frac{K_1^2(\alpha,\beta) + K_2^2(\alpha,\beta)}{2K_{rung}^2(\alpha,\beta)}. \tag{4.9}$$

Здесь $x = J_{leg} / J_{rung}$, $K_{rung}^2(\alpha,\beta)$ – угловой фактор симметричного анизотропного обмена на перекладинах лестницы, преобразующийся как $K_l^2(\alpha,\beta)$ вдоль направляющих лестницы (4.5).

4.3.3 Диполь-дипольное взаимодействие

Несмотря на совершенно разную природу происхождения диполь-дипольного и симметричного анизотропного обменного взаимодействий, оба типа формально могут быть записаны единым образом. Поэтому полученное выражение (4.5) может быть приспособлено для расчета угловой зависимости вклада в ширину линии ЭПР и в случае, когда источником уширения линии ЭПР от спинов вдоль направляющих лестницы является диполь-дипольное взаимодействие. Для этого в формулах (4.6), (4.7) и (4.8) достаточно произвести следующую замену:

$$\begin{gathered} J_{XX} = E_d \bar{g}_X^2 (1-3u_x^2), \quad J_{YY} = E_d \bar{g}_Y^2 (1-3u_y^2), \quad J_{ZZ} = E_d \bar{g}_Z^2 (1-3u_z^2), \\ J_{XY} = -3E_d \bar{g}_X \bar{g}_Y u_x u_y, \quad J_{YZ} = -3E_d \bar{g}_Y \bar{g}_Z u_y u_z, \quad J_{XZ} = -3E_d \bar{g}_X \bar{g}_Z u_x u_z, \end{gathered} \tag{4.10}$$

где $E_d = \mu_B^2 / r^3$ (r – расстояние между магнитными ионами на направляющих лестниц), $\bar{g}_\alpha = \sum_\beta g_{\alpha\beta}$ $(\alpha,\beta = X,Y,Z)$, $u_\alpha (\alpha = x,y,z)$ – компоненты единичного вектора вдоль направляющих лестницы в лабораторной системе координат, $\mathbf{u}(\cos\beta\cos\alpha, -\sin\alpha, \sin\beta\cos\alpha)$.

4.4 Моделирование ширины линии ЭПР в кристалле $(2,3\text{-dmpyH})_2CuBr_4$

4.4.1 Симметрийный анализ числа независимых компонент g-тензора и параметров анизотропных спин-спиновых взаимодействий

В DIMPY имеются два типа магнитно-неэквивалентных спиновых лестниц. Используя свойства симметрии DIMPY (см. §4.1.1), для **g**-тензора и параметров анизотропных обменных взаимодействий имеем следующие соотношения:

$$\hat{\mathbf{g}}_1^{(k)} = \hat{\mathbf{g}}_2^{(k)},\ \ \mathbf{D}_1^{(k)} = -\mathbf{D}_2^{(k)},\ \ \hat{\mathbf{A}}_1^{(k)} = \hat{\mathbf{A}}_2^{(k)} \tag{4.11}$$

для каждой из спиновых лестниц (k=1,2),

$$x_l^{(2)} = C_2(Y)x_l^{(1)}C_2(Y)^{-1},\ \ \mathbf{D}_l^{(2)} = C_2(Y)\mathbf{D}_l^{(1)},\ \ x = \hat{\mathbf{g}}, \hat{\mathbf{A}},\ \ l = 1,2 \tag{4.12}$$

для магнитно-неэквивалентных лестниц, где нижний индекс нумерует направляющие лестниц (l=1,2), $C_2(Y)$ – оператор поворота вокруг винтовой оси 2-го порядка кристалла. В роли параметра $\hat{\mathbf{A}}$ в выражении (4.12) могут выступать тензор симметричного анизотропного обмена как вдоль направляющих ($\hat{\mathbf{A}}^{leg}$), так и на перекладинах ($\hat{\mathbf{A}}^{rung}$) спиновых лестниц.

Значения **g**-тензоров $\hat{\mathbf{g}}^{(1)}$ и $\hat{\mathbf{g}}^{(2)}$ в кристаллографической системе координат, фигурирующих в расчетах ширины линии §4.3, находятся просто, на основании определенных экспериментально главных значений и направлений главных осей **g**-тензоров (см. §4.2.1):

$$\hat{\mathbf{g}}^{(1,2)} = \begin{pmatrix} 2.128 & \mp 0.12 & -0.008 \\ \mp 0.12 & 2.214 & \pm 0.005 \\ -0.008 & \pm 0.005 & 2.038 \end{pmatrix}, \tag{4.13}$$

где тензору $\hat{\mathbf{g}}^{(1)}$ ($\hat{\mathbf{g}}^{(2)}$) соответствует главная ось $\mathbf{n}_{g1}(\mathbf{n}_{g2})$.

Однозначно определить принадлежность **g**-тензоров какой-либо магнитно-неэквивалентной лестнице, опираясь только на экспериментальные данные ЭПР, не представляется возможным. Поэтому для определенности в ходе моделирования угловой зависимости ширины линии мы используем следующую параметризацию:

$$\hat{\mathbf{g}}_1^{(1)} = \hat{\mathbf{g}}^{(1)},\ \ \mathbf{D}_1^{(1)} = \mathbf{D},\ \ \hat{\mathbf{A}}_1^{(1)} = \hat{\mathbf{A}}, \tag{4.14}$$

откуда, принимая во внимание соотношения симметрии (4.11), (4.12), следует, что взаимодействие ДМ и анизотропное симметричное обменное взаимодействие в DIMPY описываются одним вектором $\mathbf{D}$ и параметрическим тензором симметричного обмена $\hat{\mathbf{A}}$.

4.4.2 Сопоставление теории и эксперимента

Моделирование угловой зависимости ширины линии ЭПР в кристалле DIMPY в предположении о единственном источнике уширения линии ЭПР в кристалле (взаимодействии Дзялошинского-Мории вдоль направляющих спиновых лестниц) приводит к хорошему (в пределах экспериментальной ошибки) описанию угловой анизотропии ширины линии (см. Рис. 4.4). Однако абсолютное значение рассчитанной ширины линии оказывается систематически ниже экспериментальных на величину ~ 12 Э. Этот факт говорит о том, что в кристалле имеются дополнительные, меньшие по сравнению с взаимодействием ДМ, источники уширения линии.

Потенциально возможными источниками дополнительного уширения линии ЭПР в DIMPY могут быть: диполь-дипольное взаимодействие, симметричное анизотропное обменное взаимодействие, остаточная спин-решеточная релаксация. Анизотропное зеемановское взаимодействие можно сразу же исключить из рассмотрения, поскольку ионы меди в отдельно взятой спиновой лестнице занимают магнитно-эквивалентные позиции. Уширение линии из-за спин-решеточной релаксации начинает проявляться лишь при температурах $T > 100$ K. Расстояние между ионами меди на направляющих лестниц равно $r=a=7.5$ Å. Вклад в ширину линии, рассчитанный нами по формулам (4.5) и (4.10), составляет ~ 0.5 Э, что по порядку величины соответствует традиционной оценке ширины линии, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием [89].

Симметричное анизотропное обменное (САО) взаимодействие возникает при двукратном учете спин-орбитального взаимодействия по теории возмущений и обычно при наличии взаимодействия ДМ является относительно малым.

Результат моделирования угловой зависимости ширины линии ЭПР с учетом обоих вкладов, ДМ (4.3) и САО (4.5) на направляющих лестниц представлен на Рис. 4.4. В процессе моделирования мы использовали соотношения симметрии (4.11) и (4.12), выражение (4.13) для **g**-тензора и параметризацию (4.14), а форма линии считалась лоренцевой с экспоненциальным спадом крыльев, $C = \pi / \sqrt{2}$. Наилучшее соответствие с экспериментом достигается при значении компонент вектора ДМ: $D_X = 0.21\,\mathrm{K}$, $D_Y = -0.20\,\mathrm{K}$, $D_Z = 0.11\,\mathrm{K}$, и компонент тензора симметричного обмена: $J_{XX} = 0.11\,\mathrm{K}$, $J_{YY} = -0.04\,\mathrm{K}$, $J_{ZZ} = -0.07\,\mathrm{K}$, $J_{XY} = -0.02\,\mathrm{K}$, $J_{XZ} = J_{XY} = 0$. Как видно из Рис. 4.4, учет взаимодействий ДМ и САО вдоль направляющих лестниц оказывается достаточным для описания угловой зависимости ширины линии ЭПР в DIMPY. При этом важно отметить, что рассмотрение только САО взаимодействия никак не позволяет достичь корректного описания экспериментальных данных.

Моделирование ширины линии показывает, что доминирующим механизмом спин-спиновой релаксации в парамагнитной фазе DIMPY является однородное взаимодействие ДМ на направляющих спиновых лестниц с модулем вектора $|\mathbf{D}| = 0.31\,\mathrm{K}$, тогда как САО взаимодействие относительно слабое. Принципиальное отличие температурных зависимостей вкладов в ширину линии ЭПР, обусловленных симметричным и антисимметричным обменными взаимодействиями, также говорит в пользу доминирующего однородного взаимодействия ДМ. Аналогичное доминирование взаимодействия ДМ над САО наблюдается в спиновых цепочках $KCuF_3$ [105].

Интересным результатом моделирования оказывается то, что вектор ДМ имеет компоненту D_X вдоль линии обменной связи между парой ионов меди на направляющих лестниц. Это означает, что традиционное правило Кеффера для направления вектора ДМ, выполняющееся в большинстве соединений (см. §1.1.2), в случае DIMPY не работает. О возможном нарушении правила Кеффера говорилось в работе [106] при обсуждении особенностей двухмостиковых обменных процессов, которые, очевидно, имеют место и в DIMPY. Важно отметить, что такой результат не противоречит общим симметрийным правилам отбора для вектора ДМ, установленным Морией [23] для пары обменно связанных ионов. Более того, простой анализ направлений осей **g**-тензора приводит к аналогичному результату. В самом деле, так как осевая компонента **g**-тензора имеет максимальное значение ($g_{\|} > g_{\perp}$), то орбиталь основного состояния иона меди $Cu^{2+}(3d^9)$ [типа "$\tilde{x}^2 - \tilde{y}^2$" в локальной системе координат с осью $\tilde{z} \| \mathbf{n}_g$] должна лежать преимущественно в плоскости, ортогональной главной оси **g**-тензора. Происхождение вектора ДМ так же, как и отклонение значения компоненты **g**-тензора от двойки, связано со спин-орбитальным взаимодействием. В этой связи логично заключить, что максимальная компонента вектора ДМ должна быть вдоль главной оси **g**-тензора. Угол между вектором **D**, полученным нами в ходе моделирования угловой зависимости ширины линии, и направлением главной оси **g**-тензора составил $\approx 23^{\circ}$.

4.5 Резюме

- Основными механизмами спин-спиновой релаксации в парамагнитной фазе кристалла DIMPY являются спин-спиновые взаимодействия антисимметричного и симметричного типов на направляющих спиновых лестниц. Причем антисимметричное взаимодействие является доминирующим.
- По угловым зависимостям ширины линии ЭПР в кристалле DIMPY оценены параметры однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории $D_X = 0.21\text{K}$, $D_Y = -0.20\text{K}$, $D_Z = 0.11\text{K}$ и симметричного анизотропного обменного взаимодействия $J_{XX} = 0.11\text{K}$, $J_{YY} = -0.04\text{K}$, $J_{ZZ} = -0.07\text{K}$, $J_{XY} = -0.02\text{K}$.

- Найдено, что вектор Дзялошинского-Мории направлен вдоль обменных связей ионов меди на направляющих спиновых лестниц. Уникальная особенность соединения DIMPY состоит в том, что традиционное правило Кеффера для определения направления вектора ДМ не применимо. Это свидетельствует о том, что обменное взаимодействие в этом соединении реализуется по многоканальным связям.

Заключение

В настоящей работе проведено исследование механизмов спин-спиновой релаксации в соединениях Cs_2CuCl_4 и (2,3-dmpyH)$_2$CuBr$_4$ методом ЭПР. Основными источниками уширения линии ЭПР в парамагнитной фазе фрустрированного магнетика Cs_2CuCl_4 является однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории и анизотропное зеемановское взаимодействие, связанное с магнитной неэквивалентностью ионов меди. На малых частотах наблюдения, когда анизотропное зеемановское взаимодействие не эффективно, ширина линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 хорошо описывается моделью одномерного гейзенберговского антиферромагнетика с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Для такой модели, используя метод моментов, для температур $T > J / k_B$ получено общее выражение для ширины линии ЭПР через спин-спиновые корреляционные функции в двух подходах: квазиклассического (Фишера) и квантово-механического (методом функций Грина). Оба подхода позволили успешно описать как угловую анизотропию, так и температурную зависимость ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4. На больших частотах ЭПР эффект магнитной неэквивалентности ионов меди в Cs_2CuCl_4 становится ощутимым и приводит к дополнительному уширению резонансной линии с понижением температуры. Это обстоятельство потребовало рассмотрения модели магнетика на двумерной решетке с учетом обменной связи между магнитно-неэквивалентными цепочками со спинами S=1/2. Качественно выявлена температурная зависимость эффекта магнитной неэквивалентности – показано, что вклад в ширину линии ЭПР, обусловленный магнитной неэквивалентностью спинов, увеличивается при уменьшении температуры.

В щелевом магнетике со структурой типа спиновая лестница (2,3-dmpyH)$_2$CuBr$_4$ проведены анализ возможных механизмов спин-спиновой релаксации и моделирование угловых зависимостей ширины линии ЭПР. Показано, что основными механизмами спин-спиновой релаксации в парамагнитной фазе кристалла (2,3-dmpyH)$_2$CuBr$_4$ являются однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории (ДМ) и симметричное анизотропное обменное взаимодействие на направляющих спиновых лестниц. При этом однородное взаимодействие ДМ является доминирующим анизотропным обменным взаимодействием в кристалле (2,3-dmpyH)$_2$CuBr$_4$ с вектором ДМ вдоль обменных связей ионов меди на направляющих лестничной структуры, что свидетельствует о нетривиальной спиновой динамике кристалла (2,3-dmpyH)$_2$CuBr$_4$..

Публикации

Основные результаты, изложенные в настоящей диссертационной работе, опубликованы в следующих научных статьях:

1. *Spin Correlations and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in Cs_2CuCl_4* / M. A. Fayzullin, R. M. Eremina, M. V. Eremin, A. Dittl, N. van Well, F. Ritter, W. Assmus, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88, N 17. – P. 174421(7).
2. Файзуллин, М. А. *Температурная зависимость ширины линии ЭПР одномерных магнетиков. Квазиклассическое приближение* / М. А. Файзуллин, М. В. Еремин // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, вып. 10. – С. 1532-1534.
3. *ESR study of the spin ladder with uniform Dzyaloshinskii-Moriya interaction* / V. N. Glazkov, M. Fayzullin, Yu. Krasnikova, G. Skoblin, D. Schmidiger, S. Mühlbauer, A. Zheludev // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92, N 18. – P. 184403(12).

Благодарности

Автор работы выражает огромную благодарность своему научному руководителю Михаилу Васильевичу Еремину за постоянную поддержку, заботу, и чуткое научное руководство.

Я признателен Ереминой Р. М., Глазкову В. Н., Смирнову А. И. за полезные дискуссии и важные замечания в ходе выполнения работы, Поварову Кириллу за полезные комментарии по нейтронографическим исследованиям, А. Я. Шапиро за выращенные им образцы кристаллов Cs_2CuCl_4 в достаточном количестве! Отдельную благодарность хочу выразить Василию Николаевичу Глазкову за предоставленную возможность проведения измерений спектров ЭПР кристалла Cs_2CuCl_4 и техническую поддержку во время выполнения измерений, а также всему научному коллективу кафедры физики низких температур Института физических проблем им. П. Л. Капицы РАН за теплый прием.

Особую благодарность хочу выразить научному коллективу кафедры КЭ и МРС Института физики КФУ за дружескую и творческую атмосферу во время моего обучения и работы на кафедре.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-907-84).

Приложение А

Парные спин-спиновые корреляционные функции, рассчитанные по методу Кондо-Ямаджи

$$\theta = Tk_B / J,\ C_n = 4 < S_i^{\alpha} S_{i\pm n}^{\alpha} >,\ n=1,2,3,\ \alpha = x, y, z$$

Таблица А.1 – Значения парных спин-спиновых корреляционных функций, полученные в результате численного решения системы уравнений (2.45).

θ	$4\|C_1\|$	$4C_2$	$4\|C_3\|$	α	θ	$4\|C_1\|$	$4C_2$	$4\|C_3\|$	α
	$\times 10^{-1}$					$\times 10^{-1}$			
0	5.5407	1.6010	1.0278	1.7544	1.40	2.0078	0.3294	0.0615	1.1325
0.05	5.5400	1.6239	1.0246	1.7645	1.50	1.8679	0.2882	0.0502	1.1188
0.10	5.5375	1.6633	1.0301	1.7929	1.60	1.7451	0.2540	0.0414	1.1074
0.15	5.5278	1.7202	1.0424	1.8272	1.70	1.6367	0.2255	0.0345	1.0978
0.20	5.4987	1.7748	1.0532	1.8458	1.80	1.5404	0.2014	0.0291	1.0896
0.25	5.4404	1.8081	1.0467	1.8414	1.90	1.4544	0.1809	0.0247	1.0826
0.30	5.3489	1.8093	1.0146	1.8161	2.00	1.3772	0.1633	0.0212	1.0764
0.40	5.0680	1.7117	0.8814	1.7224	2.10	1.3075	0.1481	0.0182	1.0711
0.50	4.6863	1.5182	0.7021	1.6046	2.20	1.2443	0.1349	0.0158	1.0664
0.60	4.2589	1.2898	0.5297	1.4922	2.30	1.1868	0.1234	0.0138	1.0623
0.70	3.8368	1.0722	0.3902	1.3989	2.40	1.1343	0.1133	0.0122	1.0586
0.80	3.4507	0.8862	0.2870	1.3262	2.50	1.0861	0.1040	0.0107	1.0553
0.90	3.1115	0.7349	0.2133	1.2708	2.60	1.0418	0.0964	0.0095	1.0523
1.00	2.8191	0.6141	0.1610	1.2284	2.70	1.0009	0.0894	0.0085	1.0496
1.10	2.5685	0.5181	0.1236	1.1956	2.80	0.9630	0.0831	0.0076	1.0471
1.20	2.3534	0.4414	0.0965	1.1698	2.90	0.9279	0.0773	0.0068	1.0448
1.30	2.1682	0.3796	0.0765	1.1492	3.00	0.8951	0.0722	0.0062	1.0428

Список литературы

1. Bethe, H. Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette [Text] / H. Bethe // Zeitschrift für Physik. – 1931. – Vol. 71, N 3. – P. 205-226.
2. Quantum spin dynamics of the antiferromagnetic linear chain in zero and nonzero magnetic field [Text] / G. Muller, H. Thomas, H. Beck, J. C. Bonner // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 24, N 3. – P. 1429-1467.
3. Mermin, N. D. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models [Text] / N. D. Mermin, H. Wagner // Phys. Rev. Lett. – 1966. – Vol. 17, N 22. – P. 1133-1136.
4. Anderson, P. W. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity [Text] / P. W. Anderson // Science. – 1987. – Vol. 235. – P. 1196-1198.
5. Measurement of the spin excitation continuum in one dimensional $KCuF_3$ using neutron scattering [Text] / D. A. Tennant, R. A. Cowley, S. E. Nagler, A. M. Tsvelik // Phys. Rev. B. – 1995.–Vol. 52, N 18. – P. 13368-13380.
6. Experimental Realization of a 2D Fractional Quantum Spin Liquid / R. Coldea, D. A. Tennant, A. M. Tsvelik, Z. Tylczynsky [Text] // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86, N 7. – P. 1335-1338.
7. Spin Dynamics of the Spin-1/2 Kagome Lattice Antiferromagnet $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ [Text] / J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D. G. Nocera, Y. S. Lee // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98, N 10. – P. 107204(4).
8. Modes of Magnetic Resonance in the Spin-Liquid Phase of Cs_2CuCl_4 [Text] / K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, O. A. Starykh, S. V. Petrov, A. Yu. Shapiro // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 107, N 3. – P. 037204(4).
9. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of an Antiferromagnetic Spin-Ladder Complex: Bis(2,3-dimethylpyridinium) Tetrabromocuprate [Text] / A. Shapiro, C. P. Landee, M. M. Turnbull, J. Jornet, M. Deumal, J. J. Novoa, M. A. Robb, W. Lewis // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 952-959.

10. Завойская, Н. Е. История одного открытия [Текст] / Н. Е. Завойская. – М.: ООО «Группа ИДТ», 2007. – 208 с.
11. Завойский, Е. К. Новый метод исследования парамагнитной абсорбции [Текст] / Е. К. Завойский, С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев // ЖЭТФ. – 1944. – Т. 14, вып. 10-11. – С. 407-409.
12. Альтшулер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп [Текст]/ С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
13. Abragam, A. Electron Paramagnetic Resonance of transition ions [Text] / A. Abragam, B. Bleaney. – Oxford: Clarendon, 1970. – 911 p.
14. Ajiro, Y. ESR Experiments on Quantum Spin Systems [Text] / Y. Ajiro // J. Phys. Soc. J. Suppl. B. – 2003. – Vol. 72. – P. 12-25.
15. Gorter, C. J. The Role of Exchange Interaction in Paramagnetic Absorption [Text] / C. J. Gorter, J. H. Van Vleck // Phys. Rev. – 1947. – Vol. 72, N 11. – P. 1128-1129.
16. Van Vleck, J. H. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals [Text] / J. H. Van Vleck // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 74, N 9. – P. 1168-1183.
17. Anderson, P. W. Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance [Text] / P. W. Anderson, P. R. Weiss // Rev. Mod. Phys. – 1953. – Vol. 25, N 1. – P. 269-276.
18. Bloembergen, N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption [Text] / N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 73, N 7. – P. 679-712.
19. Jansen, K. Gd-Gd Interaction and Frequency Dependence of the ESR Linewidth in Metallic $Gd_xY_{1-x}P$, $Gd_xSc_{1-x}P$ and $Gd_xY_{1-x}As$ [Text] / K. Jansen, G. Sperlich // Solid St. Com. – 1975. – Vol. 17, N 9. – P. 1179-1184.
20. Ступенчатые изменения в температурной зависимости ширины линии ЭПР монокристаллов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [Текст] / И. В. Яцык, Р. М. Еремина, М. М. Шакирзянов, Я. М. Муковский, Х. А. Круг фон Нидда, А. Лоидл // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87, вып. 8. – С. 517-521.
21. Anderson, P. W. New Approach to the Theory of the Superexchange Interactions [Text] / P. W. Anderson // Phys. Rev. – 1959. – Vol. 115, N 1. – P. 2-13.

22. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics [Text] / I. Dzyaloshinsky // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – Vol. 4, N 4. – P. 241-255.
23. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism [Text] / T. Moriya // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 120, N 1. – P. 91-98.
24. Bleaney, B. Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate [Text] / B. Bleaney, K. D. Bowers // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1952. – Vol. 214, N 1119. – P. 451-465.
25. Unconventional Anisotropic Superexchange in α '-NaV_2O_5 [Text] / M. V. Eremin, D. V. Zakharov, R. M. Eremina, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, G. Obermeier, S. Horn, A. Loidl // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96, N 2. – P. 027209(4).
26. Keffer, F. Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in *β*MnS [Text] / F. Keffer // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 126, N 3. – P. 896-900.
27. Moskvin, A. S. Special features of the exchange interactions in orthoferrite-orthochromites [Text] / A. S. Moskvin, I. G. Bostrem // Sov. Phys. Solid State. – 1977. – Vol. 19, N 9. – P. 1532-1538.
28. Anisotropic exchange in $LiCuVO_4$ probed by ESR [Text] / H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, M. V. Eremin, R. M. Eremina, A. Loidl, V. Kataev, A. Validov, A. Prokofiev, W. Assmus // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65, N 13. – P. 134445(7).
29. Pilawa, B. Anisotropy of the electron spin-resonance linewidth of $CuGeO_3$ [Text] / B. Pilawa // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – Vol. 9, N 18. – P. 3779-3792.
30. Eremin, M. V. Interference of superexchange interactions [Text] / M. V. Eremin, Y. V. Rakitin // J. Phys. C: Solid State Physics. – 1982. – Vol. 15, N 9. – P. L259-261.
31. Anisotropic Exchange in Spin Chains [Text] / Zakharov D. V., H.-A. Krug von Nidda, M. V. Eremin, J. Deisenhofer, R. M. Eremina, A. Loidl // Quantum Magnetism / edited by B. Barbara , Y. Imry, G. Sawatzky, P. C. E. Stamp. – Netherlands: Springer, 2008. – P. 193-238.
32. Анизотропные обменные взаимодействия в $CuTe_2O_5$ [Текст] / Р. М. Еремина, Т. П. Гаврилова, H.-A. Krug von Nidda, A. Pimenov, J. Deisenhofer, A. Loidl // ФТТ/ – 2008. –Т. 50, вып. 2. – С. 273-279.

33. Structural and magnetic properties of $CuSb_2O_6$ probed by ESR [Text] / M. Heinrich, H.-A. Krug von Nidda, A. Krimmel, A. Loidl, R.M. Eremina, A. D. Ineev, B. I. Kochelaev, A. V. Prokofiev, W. Assmus // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, N 22. – P. 224418(8).
34. Kubo, R. A General Theory of Magnetic Resonance Absorption [Text] / R. Kubo, K. Tomita // J. Phys. Soc. Jap. – 1954. – Vol. 9, N 6. – P. 888-919.
35. Kubo, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems [Text] / R. Kubo // J. Phys. Soc. Jap. – 1957. – Vol. 12, N 6. – P. 570-586.
36. Mori, H. Theory of Dynamical Behaviors of Ferromagnetic Spins [Text] / H. Mori, K. Kawasaki // Prog. Theor. Phys. – 1962. – Vol. 27, N 3. – P. 529-570.
37. Zwanzig, R. Memory Effects in Irreversible Thermodynamics [Text] / R. Zwanzig, // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 124, N 4. – P. 983-992.
38. Mori, H. Transport, Collective Motion, and Brownian Motion [Text] / H. Mori // Prog. Theor. Phys. – 1965. – Vol. 33, N 3. – P. 423-455.
39. Choukroun, J. Electron paramagnetic resonance in weakly anisotropic Heisenberg magnets with a symmetric anisotropy [Text] / J. Choukroun, J.-L. Richard, A. Stepanov // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, N 14. –P. 144415(10).
40. Nagata, K. Short Range Order Effects on EPR Frequencies in Heisenberg Linear Chain Antiferromagnets [Text] / K. Nagata, Y. Tazuke // J. Phys. Soc. Jap. – 1972. – Vol. 32, N 2. – P. 337-345.
41. Tazuke, Y. EPR Line-Width of a One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet $CsMnCl_32H_2O$ [Text] / Y. Tazuke, K. Nagata // J. Phys. Soc. Jap. – 1975. – Vol. 38, N 4. – P. 1003-1010.
42. Soos, Z. G. Exchange Narrowing in Correlated Spin Systems: Local Field Contributions [Text] / Z. G. Soos, T. T. P. Cheung, K. T. McGregor // Chem. Phys. Lett. – 1977. – Vol. 46, N 3. – P. 600-604.
43. Oshikawa, M. Electron spin resonance in S=1/2 antiferromagnetic chains [Text] / M. Oshikawa, I. Affleck // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65, N 13. – P. 134410(28).

44. Oshikawa, M. Erratum: Electron spin resonance in S=1/2 antiferromagnetic chains [Phys. Rev. B 65, 134410 (2002)] [Text] / M. Oshikawa, I. Affleck // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76, N 10. – P. 109901(2).
45. Gogolin, A. O. Bosonization and Strongly Correlated Systems [Text] / A. O. Gogolin, A. A. Nersesyan, A. M. Tsvelik. – UK: Cambridge, 1998. – 443 p.
46. Еремина, Р. М. Исследование низкоразмерных магнитных структур методом ЭПР [Текст]: дис. … д-р физ.-мат. наук: 01.04.11 / Рушана Михайловна Еремина; – Казань, 2011. – 270 с.
47. Oshikawa, M. Low-Temperature Electron Spin Resonance Theory for Half-Integer Spin Antiferromagnetic Chains [Text] / M. Oshikawa, I. Affleck // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82, N 25. – P. 5136-5139.
48. Kanamori, J. Collective Motion of Spins in Ferro-and Antiferromagnets [Text] / J. Kanamori, M. Tachiki // J. Phys. Soc. Jap. – 1962. – Vol. 17, N 9. – P. 1384-1394.
49. Fisher, M. E. Magnetism in One-Dimensional System – The Heisenberg Model for Infinite Spin [Text] / M. E. Fisher // Amer. J. Phys. – 1964. – Vol. 32. – P. 343-346.
50. Nagata, K. Short Range Order Effects on EPR Frequencies in Antiferromagnets with Inequivalent g-Tensors [Text] / K. Nagata // J. Phys. Soc. Jap. – 1976. – Vol. 40, N 4. – P. 1209-1210.
51. Maeda, Y. Exact Analysis of ESR Shift in the Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain [Text] / Y. Maeda, K. Sakai, M. Oshikawa // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 95, N 3. – P. 037602(4).
52. Mori, H. A Continued-Fraction Representation of the Time-Correlation Functions [Text] / H. Mori // Prog. Theor. Phys. – 1965. – Vol. 34, N 3. – P. 399-416.
53. Фаткуллин, Н. Ф. Метод проекционных операторов Цванцига-Мори: Обобщенное уравнение Ланжевена [Текст]: учебное пособие / Н. Ф. Фаткуллин. – Казань: КГУ, 1999.– 54 с.
54. Еремина, Р. М. О соотношении между частотами магнитного резонанса и главными значениями тензора магнитной восприимчивости в кристаллах с низкой симметрией / Р. М. Еремина, М. В. Еремин // Новое в магнетизме и магнитных материалах: сборник трудов XXI международной конференции, 28

июня-4 июля 2009 г., г. Москва. – М.: физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2009. – С. 994-996.

55. Huber, D. L. Electron Paramagnetic Resonance in Anisotropic Magnets [Text] / D. L. Huber, M. S. Seehra // Phys. Stat. Sol. (b). – 1976. – Vol. 74, N 1. – P. 145-149.
56. Поваров, К. Ю. Электронный спиновый резонанс в квазидвумерных антиферромагнетиках на треугольной и квадратной решетках [Текст]: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.09 / Кирилл Юрьевич Поваров; – М., 2013. – 191 с.
57. Глазков, В. Н. Экспериментальное исследование спин-пайерлсовского магнетика с дефектами [Текст]: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.09 / Василий Николаевич Глазков;– М., 2003.– 170 с.
58. Зубарев, Д. Н. Двухвременные функции Грина в статистической физике [Текст] / Д. Н. Зубарев // УФН. – 1960. – Т. LXXI, вып. 1. – С. 71-116.
59. Kondo, J. Green’s – Function Formalism of the One-Dimensional Heisenberg Spin System [Text] / J. Kondo, K. Yamaji // Prog. Theor. Phys. – 1972. – Vol. 47, N 3. – P. 807-818.
60. Thermodynamics of low-dimensional spin-1/2 Heisenberg ferromagnets in an external magnetic field within a Green function formalism [Text] / T. N. Antsygina, M. I. Poltavskaya, I. I. Poltavsky, K. A. Chishko // Phys. Rev.B. – 2008. – Vol. 77, N 2. – P. 024407(10).
61. Thermodynamics of Heisenberg ferromagnets with arbitrary spin in a magnetic field [Text] / I. J. Junger, D. Ihle, L. Bogacz, W. Janke // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77, N 17. – P. 174411(15).
62. Михеенков, А. В. Спиновая восприимчивость купратов в рамках модели двумерного фрустрированного антиферромагнетика. Роль перенормировок спиновых флуктуаций для описания нейтронных экспериментов [Текст] / А. В. Михеенков, А. Ф. Барабанов // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132, вып. 2. – С. 392-405.
63. Zavidonov, A. Yu. Theory of the copper nuclear spin-lattice relaxation in $CuGeO_3$ [Text] / A. Yu. Zavidonov, I. A. Larionov, M. Itoh // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, N 17. – P. 11625-11631.

64. Magnetic phase transitions in the two-dimensional frustrated quantum antiferromagnet Cs_2CuCl_4 [Text] / Y. Tokiwa, T. Radu, R. Coldea, H. Wilhelm, Z. Tylczynski, F. Steglich // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, N 13. – P. 134414(7).
65. Direct Determination of Exchange Parameters in Cs_2CuBr_4 and Cs_2CuCl_4: High-Field Electron-Spin-Resonance Studies [Text] / S. A. Zvyagin, D. Kamenskyi, M. Ozerov, J. Wosnitza, M. Ikeda, T. Fujita, M. Hagiwara, A. I. Smirnov, T. A. Soldatov, A. Ya. Shapiro, J. Krzystek, R. Hu, H. Ryu, C. Petrovic, M. E. Zhitomirsky // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 112, N 7. – P. 077206(5).
66. Mellor, D. P. The Unit Cell and Space Group of Cs_2CuCl_4 [Text] / D. P. Mellor // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1939. – Vol. 101, N 1-6. – P. 160-161.
67. Starykh, O. A. Extreme sensitivity of a frustrated quantum magnet: Cs_2CuCl_4 [Text] / O. A. Starykh, H. Katsura, L. Balents // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82, N 1. – P. 014421(40).
68. Bose-Einstein Condensation of Magnons in Cs_2CuCl_4 [Text] / T. Radu, H. Wilhelm, V. Yushankhai, D. Kovrizhin, R. Coldea, Z. Tylczynski, T. Lühmann, F. Steglich // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 95, N 12. – P. 127202(4).
69. Helmholz, L. The Crystal Structure of Cesium Chlorocuprate, Cs_2CuCl_4, and the Spectrum of the Chlorocuprate Ion [Text] / L. Helmholz, R. F. Kruh // J. Amer. Chem. Soc. – 1952. – Vol. 74, N 5. – P. 1176-1181.
70. Neutron scattering study of the magnetic structure of Cs_2CuCl_4 [Text] / R. Coldea, D. A. Tennant, R. A. Cowley, D. F. McMorrow, B. Dorner, Z. Tylczynski // J. Phys.: Condens. Matter . – 1996. – Vol. 8, N 40. – P. 7473-7491.
71. Linear chain antiferromagnetic interactions in Cs_2CuCl_4 [Text] / R. L. Carlin, R. Burriel, F. Palacio, R. A. Carlin, S. F. Keij, D. W. Carnegie // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 57. – P. 3351-3352.
72. Quasi-1D S=1/2 Antiferromagnet Cs_2CuCl_4 in a Magnetic Field [Text] / R. Coldea, D. A. Tennant, R. A. Cowley, D. F. McMorrow, B. Dorner, Z. Tylczynski // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 79, N 1. – P. 151-154.

73. Experimental Realization of a 2D Fractional Quantum Spin Liquid [Text] / R. Coldea, D. A. Tennant, A. M. Tsvelik, Z. Tylczynski // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86, N 7. – P. 1335-1338.

74. Coldea, R. Extended scattering continua characteristic of spin fractionalization in the two-dimensional frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 observed by neutron scattering [Text] / R. Coldea, D. A. Tennant, Z. Tylczynski // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, N 13. – P. 134424(16).

75. Direct Measurement of the Spin Hamiltonian and Observation of Condensation of Magnons in the 2D Frustrated Quantum Magnet Cs_2CuCl_4 [Text] / R. Coldea, D. A. Tennant, K. Habicht, P. Smeibidl, C. Wolters, Z. Tylczynski // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88, N 13. – P. 137203(4).

76. Magnetic resonance in the ordered phases of the two-dimensional frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 [Text] / A. I. Smirnov, K. Yu. Povarov, S. V. Petrov, A. Ya. Shapiro // Phys. Rev. B – 2012. – Vol. 85, N 18. – P. 184423(10).

77. Фазовая диаграмма системы $CsCl$-$CuCl_2$-H_2O и рост кристаллов смешанных хлоридов цезия и меди [Текст] / Л. В. Соболева, Л. М. Беляев, В. В. Огаджанова, М. Г. Васильева // Кристаллография. – 1981. – Т. 26, вып. 4. – С. 817-821.

78. Stable Phases of the $Cs_2CuCl_{4-x}Br_x$ Mixed Systems [Text] / M. Krüger, S. Belz, F. Schossau, A. A. Haghighirad, P. T. Cong, B. Wolf, S. Gottlieb-Schoenmeyer, F. Ritter, W. Assmus // Cryst. Growth Des. – 2010. – Vol. 10, N 10. – P. 4456-4462.

79. Distinct magnetic regimes through site-selective atom substitution in the frustrated quantum antiferromagnet $Cs_2CuCl_{4-x}Br_x$ [Text] / P. T. Cong, B. Wolf, M. de Souza, N. Krüger, A. A. Haghighirad, S. Gottlieb-Schoenmeyer, F. Ritter, W. Assmus, I. Opahle, K. Foyevtsova, H. O. Jeschke, R. Valenti, L. Wiehl, M. Lang // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83, N 6. – P. 064425(5).

80. Elastic constants and ultrasonic attenuation in the cone state of the frustrated antiferromagnet Cs_2CuCl_4 [Text] / A. Kreisel, P. Kopietz, P. T. Cong, B. Wolf, M. Lang // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, N 2. – P. 024414(17).

81. Sharnoff, M. Electron Paramagnetic Resonance and the Primarily 3*d* Wavefunctions of the Tetrachlorocuprate Ion [Text] / M. Sharnoff // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42, N 10. – P. 3383-3395.
82. Spin resonance studies of the quasi-one-dimensional Heisenberg antiferromagnet Cs_2CuCl_4 [Text] / J. M. Schrama, A. Ardavan, A. V. Semeno, P. J. Gee, E. Rzepniewski, J. Suto, R. Coldea, J. Singleton, P. Goy // Physica B: Condensed Matter. – 1998. – Vol. 256-258. – P. 637-640.
83. Malkin, B. Z. Crystal Field and Electron-Phonon Interaction in Rare-Earth Ionic Paramagnets [Text] / B. Z. Malkin // Spectroscopy of solids containing rare-earth ions / edited by A. A. Kaplyanskii, R. M. Mcfarlane. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1987. – P. 13-50.
84. Clementi, E. Atomic Negative Ions [Text]/ E. Clementi, A. D. McLean // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 133, N 2A. – P. A419-A423.
85. Clementi, E. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$ [Text] / E. Clementi, C. Roetti // At. Dat. Nucl. Dat. Tabl. – 1974. – Vol. 14, N 3-4. – P. 177-478.
86. Ferguson, J. Electronic Absorption Spectrum and Structure of $CuCl_4^{=}$ [Text] / J. Ferguson // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40. – P. 3406-3410.
87. Electron spin resonance and exchange paths in the orthorhombic dimer system Sr_2VO_4 [Text] / J. Deisenhofer, S. Schaile, J. Teyssier, Z. Wang, M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, R. M. Eremina, M. V. Eremin, R. Viennois, E. Giannini, D. van der Marel, A. Loidl // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86, N 21. – P. 214417(6).
88. Castner, T. G. Antisymmetric Exchange and Exchange Narrowed Electron-Paramagnetic-Resonance Linewidths [Text] / T. G. Castner, M. S. Seehra // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 4, N 1. – P. 38-45.
89. Yamada, I. Experimental Evidence of the Dzyaloshinsky-Moriya antisymmetric exchange interaction in the one-dimensional Heisenberg antiferromagnet $KCuF_3$: EPR measurements [Text] / I. Yamada, H. Fujii, M. Hidaka // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1, N 22. – P. 3397-3408.

90. Yamada, I. Electron paramagnetic resonance governed by the Dzyaloshinsky-Moriya antisymmetric exchange interaction in $CuGeO_3$ [Text] / I. Yamada, M. Nishi, J. Akimitsu // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – Vol. 8. – P. 2625-2640.
91. Nagata, K. Experimental Examination of the Decoupling of Four-Spin Correlation Functions in One-Dimensional Systems [Text] / K. Nagata, T. Hirosawa // J. Phys. Soc. Jap. – 1976. – Vol. 40, N 6. – P. 1584-1592.
92. Attractive Tomonaga-Luttinger Liquid in a Quantum Spin Ladder [Text] / M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, D. Schmidiger, A. Zheludev, M. Horvatić // Phys. Rev. Lett. – 2013. – Vol. 111, N 10. – P. 106404(5).
93. Scaling of temporal correlations in an attractive Tomonaga-Luttinger spin liquid [Text] / K. Yu. Povarov, D. Schmidiger, N. Reynolds, R. Bewley, A. Zheludev // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 91, N 2. – P. 020406(5).
94. ESR study of the spin ladder with uniform Dzyaloshinskii-Moriya interaction [Text] / V. N. Glazkov, M. Fayzullin, Yu. Krasnikova, G. Skoblin, D. Schmidiger, S. Mühlbauer, A. Zheludev // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92, N 18. – P. 184403(12).
95. Magnetic Susceptibilities of Spin-1/2 Antiferromagnetic Heisenberg Ladders and Applications to Ladder Oxide Compounds [электронный ресурс] / D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. V. Mahajan, L. L. Miller // Cornell University: arXiv: cond-mat. – 2000. – Режим доступа: http://arxiv.org/abs/cond-mat/0001147.
96. Magneto-optical properties and charge-spin coupling in the molecular (2,3-dmpyH)$_2$CuBr$_4$ spin-ladder material [Text] / J. L. White, C. Lee, Ö. Günaydin-Şen, L. C. Tung, H. M. Christen, Y. J. Wang, M. M. Turnbull, C. P. Landee, R. D. McDonald, S. A. Crooker, J. Singleton, M.-H. Whangbo, J. L. Musfeldt // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81, N 5. – P. 052407(4).
97. Long-lived magnons throughout the Brillouin zone of the strong-leg spin ladder $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ [Text] / D. Schmidiger, S. Mühlbauer, S. N. Gvasaliya, T. Yankova, A. Zheludev // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, N 14. – P. 144421(4).

98. Spectral and Thermodynamic Properties of a Strong-Leg Quantum Spin Ladder [Text] / D. Schmidiger, P. Bouillot, S. Mühlbauer, S. Gvasaliya, C. Kollath, T. Giamarchi, A. Zheludev // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108, N 16. – P. 167201(5).
99. Symmetric and asymmetric excitations of a strong-leg quantum spin ladder [Text] / D. Schmidiger, S. Mühlbauer, A. Zheludev, P. Bouillot, T. Giamarchi, C. Kollath, G. Ehlers, A. M. Tsvelik // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88, N 9. – P. 094411(7).
100. High field ESR measurements of S=1/2 low dimensional antiferromagnet (2,3-dmpyH)$_2$CuBr$_4$ [Text] / O. Hitoshi, T. Yamasaki, S. Okubo, T. Sakurai, M. Fujisawa, H. Kikuchi // J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – Vol. 320. – P. 012026(6).
101. Spin-resonance modes of the spin-gap magnet $TlCuCl_3$ [Text] / V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, H. Tanaka, A. Oosawa // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69, N 18. – P. 184410(9).
102. Electron spin resonance study of anisotropic interactions in a two-dimensional spin-gap magnet $(C_4H_{12}N_2)(Cu_2Cl_6)$ [Text] / V. N. Glazkov, T. S. Yankova, J. Sichelschmidt, D. Huvonen, A. Zheludev // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 85, N 5. – P. 054415(9).
103. EPR linewidth in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$: $0 \leq x \leq 1$ [Text] / D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, M. Tovar, S. B. Oseroff // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60, N 17. – P. 12155(7).
104. Anisotropic exchange interactions in $CuGeO_3$ probed by electron spin resonance spectroscopy [Text] / R. M. Eremina, M. V. Eremin, V. N. Glazkov, H.- A. Krug von Nidda, A. Loidl // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, N 1. – P. 014417(10).
105. Dynamical Dzyaloshinsky-Moriya Interaction in $KCuF_3$ [Text] / M. V. Eremin, D. V. Zakharov, H.-A. Krug von Nidda, R. M. Eremina, A. Shuvaev, A. Pimenov, P. Ghigna, J. Deisenhofer, A. Loidl // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101, N 14. – P. 147601(4).
106. Еремин, М. В. Теория обменного взаимодействия магнитных ионов в диэлектриках [Текст] / М. В. Еремин // Спектроскопия кристаллов / под ред. А. А. Каплянского. – Л.: Наука, 1985. – С. 150-171.