

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

3331/83

24/6-83

P3-83-172

Е.А.Горемычкин, Э.Мюле

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ  
НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ  
ПО НЕУПРУГОМУ РАССЕЯНИЮ  
ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ  
В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1983



## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время метод неупругого рассеяния тепловых нейтронов широко применялся при исследовании кристаллического электрического поля /КЭП/ в металлических редкоземельных веществах. Этот метод позволяет непосредственно получать информацию о взаимодействии КЭП с  $4f$ -электронами редкоземельных ионов. В трехвалентных ионах редкоземельных элементов максимум плотности электронов незаполненной  $4f$ -оболочки расположен ближе к ядру, чем максимумы  $5s$ - и  $5p$ -оболочек, поэтому  $5s$ - и  $5p$ -электроны экранируют воздействие КЭП на  $4f$ -электроны. Энергия взаимодействия КЭП с  $4f$ -электронами  $\sim 10$  ТГц/ в большинстве случаев на порядок меньше энергии спин-орбитального взаимодействия, которым определяется мультиплетная структура уровней свободного иона. Под действием КЭП мультиплеты расщепляются в соответствии с симметрией расположения редкоземельного иона в кристалле. Если величина отношения энергии этого расщепления к разности энергий между основным и первым возбужденным мультиплетом мала, то можно считать, что ниже комнатной температуры ион находится в основном мультиплетном состоянии с моментом количества движения  $J^{1/2}$ . Спектры неупругого рассеяния нейтронов содержат информацию об энергиях переходов между подуровнями расщепленного основного состояния мультиплета, интенсивностях и ширинах переходов. Ширины линий содержат информацию о взаимодействиях  $4f$ -электронов между собой и с другими элементарными возбуждениями /фононами, электронами проводимости и т.д./.

Обработку экспериментальных спектров можно проводить в два этапа. На первом производится грубая подгонка параметров КЭП к экспериментальным данным путем расчета на дискретном множестве этих параметров. При этом учитываются сведения, полученные на основе анализа других экспериментальных данных /например, сведения о низшем состоянии - при изучении низкотемпературного поведения восприимчивости; о первом возбужденном состоянии - при исследовании температурного хода теплоемкости/. На втором этапе производится подгонка параметров КЭП и других величин /ширин линий переходов, величины молекулярного поля, эффективного магнитного момента/ методом МНК.



## 2. ПОИСК В ПРОСТРАНСТВЕ ПАРАМЕТРОВ КЭП В СЛУЧАЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ

В веществах, в которых рассматриваемый редкоземельный ион не имеет кубической симметрии, гамильтониан взаимодействия КЭП с  $4f$ -электронами содержит больше двух параметров, и это усложняет процедуру поиска параметров, которые описывают экспериментальные спектры неупругого рассеяния нейтронов. Гамильтониан  $4f$ -электронов в гексагональном КЭП имеет вид <sup>/2/</sup>

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6,$$

где  $O_l^m$  - эквивалентные операторы Стивенса, а  $B_l^m$  - набор параметров КЭП. Часто используют другую запись гамильтониана <sup>/3/</sup>:

$$H_{CEF} = w \left\{ (1-|y|) \frac{O_2^0}{F_2} + y \left[ x \frac{O_4^0}{F_4} + (1-|x|) \left( (1-|z|) \frac{O_6^0}{F_6} + z \frac{O_6^6}{F_{66}} \right) \right] \right\}, \quad /1/$$

в которой параметры  $x$ ,  $y$  и  $z$  определены в диапазоне  $[-1, +1]$ , а  $w$  - масштаб расщепления уровней. Значения  $F_i$   $/i = 2, 4, 6, 66/$  для различных ионов указаны в <sup>/2/</sup>. Путем диагонализации этого гамильтониана получаем энергетические уровни  $E_n$  и соответствующие коэффициенты волновых функций  $|\Gamma_n\rangle$  в базисе функций  $|J, J_z\rangle$ . Интенсивность магнитных дипольных переходов  $|\Gamma_n\rangle \rightarrow |\Gamma_m\rangle$  при неупругом рассеянии нейтронов пропорциональна выражению <sup>/4/</sup>:

$$I_{nm} = \frac{k_f}{k_i} f^2(\kappa) e^{-2W(\kappa, T)} \rho_n(T) |\langle \Gamma_m | J_\perp | \Gamma_n \rangle|^2, \quad /2/$$

где  $k_f$  и  $k_i$  - волновые векторы рассеянного и падающего нейтронов соответственно;  $e^{-2W}$  - фактор Дебая-Уоллера;  $\rho_n(T)$  - заселенность исходного состояния при температуре  $T$ ;  $J_\perp$  - компонента оператора  $\vec{J}$ , перпендикулярная  $\vec{\kappa} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ;  $f(\kappa)$  - магнитный формфактор. Для сравнения теории с экспериментом необходимо еще учесть функцию разрешения спектрометра.

На основе экспериментальных спектров определены число переходов  $n$ , энергии переходов  $e_k$  и их экспериментальные ошибки  $\Delta e_k$ , относительные интенсивности переходов  $i_k$  и их ошибки  $\Delta i_k$  ( $k = 1, \dots, n$ ) для некоторых случаев при различных температурах, области передач энергии, где магнитные переходы не видны. При определении параметров можно использовать и другие данные, например информацию об основном состоянии. Поиск параметров  $x$ ,  $y$  и  $z$  производится равномерным шагом  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  /который обычно не меньше 0,02/ в определенной области в диапазоне  $[-1, +1]$  для  $x$ ,  $y$  и  $/0,1/$  - для  $z$ . Сравнение теоретических и экспериментальных данных на этом этапе производится тремя последовательными шагами: 1/ сравниваются энергии переходов; 2/ сравниваются относительные интенсивности; 3/ проверяются дополнительные экспериментальные данные.

Ниже мы подробно остановимся на рассмотрении двух первых шагов.

1. В предположении  $w=1$  по <sup>/1/</sup> вычисляются уровни энергий  $E_\mu$  ( $\mu = 1, \dots, r$ ) и энергии переходов  $\epsilon_k \equiv \epsilon_{\mu_1 \mu_2} = E_{\mu_2} - E_{\mu_1}$  ( $k = 1, \dots, \nu$ ), где  $r < 2J + 1$  - число различающихся уровней, а  $\nu \leq \frac{r(r-1)}{2}$  - число ненулевых магнитных дипольных переходов. Например, для  $Nd^{3+}$   $J = 9/2$ ,  $2J + 1 = 10$ ,  $r = 5$ ,  $\nu = 8$ . Сравним отношения рассчитанных энергий переходов  $\rho_{k_1 k_2} = \epsilon_{k_1} / \epsilon_{k_2}$  ( $k_1 < k_2$ ,  $k_2 = 1, \dots, \nu$ ) - число

их равно  $\nu(\nu-1)/2$  - с наблюдаемыми. В эксперименте наблюдается  $n$  переходов, и из них можно составить  $n(n-1)$  отношений:

$$r_{k_1 k_2} = \frac{e_{k_1}}{e_{k_2}} \quad (k_1 \neq k_2, \quad k_2 = 1, \dots, n),$$

их статистические погрешности равны

$$\Delta r_{k_1 k_2} = r_{k_1 k_2} \left( \frac{\Delta e_{k_1}}{e_{k_1}} + \frac{\Delta e_{k_2}}{e_{k_2}} \right).$$

В каждой дискретной точке пространства параметров сравниваются отношения  $\rho_{k_1 k_2}$  и  $r_{k_1 k_2}$  при различных индексах и находятся та-

кие  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ , при которых выполняются неравенства  $|\rho_{k_1 k_2} - r_{k_1 k_2}| \leq \Delta r_{k_1 k_2}$ . Если это неравенство выполняется хотя

бы для  $n(n-1)/2$  отношений  $r$ , то для этой точки пространства па-

раметров вычисляется совокупность масштабных коэффициентов  $w =$

$= \frac{e_{k_1}}{\epsilon_{k_1}} - \frac{e_{k_2}}{\epsilon_{k_2}}$  (для соответствующих  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ) и их статистические погрешности  $\Delta w = \frac{\Delta e_{k_1}}{\epsilon_{k_1}} + \frac{\Delta e_{k_2}}{\epsilon_{k_2}}$ . Если не менее  $n$  парамет-

ров  $w$  попадает в один интервал длиной  $\Delta w$ , то из них выбирается один представитель  $w^{1/5}$ . Этот масштабный множитель должен удовлетворять условию  $|e_{k_1} - w' \epsilon_{k_1}| < \Delta e_{k_1}, \Delta w' \epsilon_{k_1}$  для всех  $k_1 = 1, \dots, n$

и  $k_1 = 1, \dots, \nu$ , которое позволяет идентифицировать наблюдаемые переходы.

2. Далее проводится сравнение интенсивностей. Если в интервал погрешности одного экспериментального перехода попадает несколько теоретических, то их интенсивности необходимо сложить вместе. Надо еще учесть влияние функции разрешения спектрометра, вводя фактор для каждой интенсивности. Таким образом получим



для каждой заданной температуры  $T$  теоретические значения интенсивности  $\eta_k(T)$ ,  $k = 1, \dots, n$ , которые необходимо сравнить с экспериментальными интенсивностями переходов  $i_k(T)$ , учитывая статистические и ожидаемые систематические погрешности  $\Delta i_k(T)$ . Чтобы исключить общий нормировочный множитель, сравнивается отношение теоретических и экспериментальных интенсивностей. Точка в пространстве параметра считается приемлемой, если для всех отношений выполняется неравенство

$$\left| \frac{i_{k_1}}{i_{k_2}} - \frac{\eta_{k_1}}{\eta_{k_2}} \right| \leq \frac{i_{k_1}}{i_{k_2}} \left( \frac{\Delta i_{k_1}}{i_{k_1}} + \frac{\Delta i_{k_2}}{i_{k_2}} \right), \quad k_1 \neq k_2, \quad k_2 = 1, \dots, n,$$

и, кроме того, расчет не приводит к другим переходам, интенсивности которых в исследуемом диапазоне энергии сильно отличаются от фона.

Поиск параметров КЭП вышеописанным методом производится на ЭВМ. Для экономии машинного времени можно использовать подпрограммы прямого расчета собственных значений и элементов матриц магнитных дипольных переходов в случае гексагональной симметрии любого рассмотренного редкоземельного иона. При этом учитываются только те переходы между уровнями КЭП, матричные элементы которых разрешены правилами отбора. Программа выдает те наборы параметров, которые удовлетворяют экспериментальным данным, и для каждого набора параметров - энергии уровней и соответствующие им волновые функции, энергии переходов, их вероятности и относительные интенсивности при заданных температурах.

### 3. ДАЛЬНЕЙШАЯ ПОДГОНКА ПАРАМЕТРОВ МЕТОДОМ МНК

Поиск параметров КЭП описанным в разделе 2 методом позволяет выделить несколько областей в пространстве параметров, которые более или менее удовлетворяют экспериментальным данным. Эта информация далее используется в качестве исходных параметров при дальнейшей подгонке методом МНК, при этом можно использовать дополнительные данные из других экспериментов, такие как температурный ход магнитной восприимчивости, теплоемкости, электропроводности или зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля в упорядоченных веществах. При рассмотрении экспериментальных данных, полученных различными экспериментальными методами, необходимо учитывать их статистический вес, который зависит от меры влияния параметров на измеренную величину. Существует ряд общих методов и программ для подгонки экспериментальных данных. Вполне успешно можно использовать системы подпрограмм MINUIT<sup>6/</sup> и FUMILI<sup>7/</sup>.

В данной работе для экономии машинного времени был разработан другой метод минимизации функции отклонения эксперименталь-

ных значений от теоретических  $f(a_1, \dots, a_l)$ , зависящей от искомых параметров  $a_i$ . В  $l$ -мерном пространстве параметров в допустимой области задается исходная точка  $a_i^0$ , для которой рассчитывается градиент с компонентами  $g_i = (\partial f / \partial a_i)_{a_i = a_i^0}$  и конструируется

прямая в пространстве параметров:  $a_i(\lambda) = a_i^0 + g_i \lambda / \sqrt{\sum g_i^2}$ . Минимизация функции  $f$  осуществляется вдоль этой прямой, то есть подгонка осуществляется по одному параметру  $\lambda$ , который варьируется

в пределах от 0 до  $\lambda_f = \min(\lambda_i^*, i=1, \dots, l)$ , где  $\lambda_i^*$  - величина  $\lambda$ , при которой  $a_i(\lambda)$  достигают одной из границ допустимой области. Поиск минимума функции  $f(\lambda)$  производится путем случайного выбора величины  $\lambda : \lambda_1 \in (0, \lambda_f)$ , и сравнения  $f(0)$  и  $f(\lambda_1)$ . Если  $f(0) > f(\lambda_1)$ , поиск минимума ведется в интервале  $(\lambda_1, \lambda_f)$ , в противном случае, когда  $f(0) \leq f(\lambda_1)$ , минимум находят в интервале  $(0, \lambda_1)$ . Этот процесс повторяется до тех пор, пока длина интервала  $(\lambda_k, \lambda_{k+1})$  не станет меньше заданного предела точности. В определенной таким образом точке пространства параметров  $a_i(\lambda_{\min})$  снова вычисляется градиент функции  $f$ , конструируется прямая в направлении градиента, на которой вновь ведется поиск минимума  $f$ . Этот процесс повторяется до тех пор, пока значения минимумов  $f$  и расстояния между ними не окажутся в пределах заданных погрешностей. В этом методе предполагается, что существует только один локальный минимум функции в допустимых областях параметров. Если минимумов больше одного, вся процедура повторяется с самого начала с новыми исходными значениями параметров  $a_i^0$ , которые определяются случайным образом в допустимой области параметров. Если процедура приводит к уже найденной точке, делается еще несколько попыток, после чего поиск заканчивается. Обычно допустимые области пространства параметров, определенные при грубой подгонке, оказываются наименьшими и содержат только один минимум функции  $f$ .

В тех случаях, когда наблюдаемые спектры магнитного рассеяния перекрываются с фоновыми спектрами, при подгонке параметров КЭП необходимо учесть фоновое рассеяние. Для этого представим экспериментально измеренный спектр в виде

$$S(\epsilon, T) = C_D(\epsilon, T) + P_{DB}(\epsilon, T), \quad /3/$$

где  $C_D(\epsilon, T) = C(\epsilon, T) D(\epsilon, T)$  - спектр чисто магнитного, а  $P_{DB}(\epsilon, T) = P(\epsilon) D(\epsilon, T) B(\epsilon/T)$  - чисто фоновое рассеяние;  $D(\epsilon, T)$  - функция Дебая-Уоллера, а  $B(\epsilon/T)$  - функция бозе-распределения. Выделение множителей  $B(\epsilon/T)$  и  $D(\epsilon, T)$  возможно при достаточно хорошем разрешении спектрометра, а простое сложение спектров магнитного и фонового рассеяний допустимо только в случае пренебрежимо малого магнитно-упругого взаимодействия между  $4f$ -электронами и фононами. Функции  $C(\epsilon, T)$  и  $P(\epsilon)$  пропорциональны дифференциальным сечениям неупругого рассеяния тепловых нейтронов на маг-



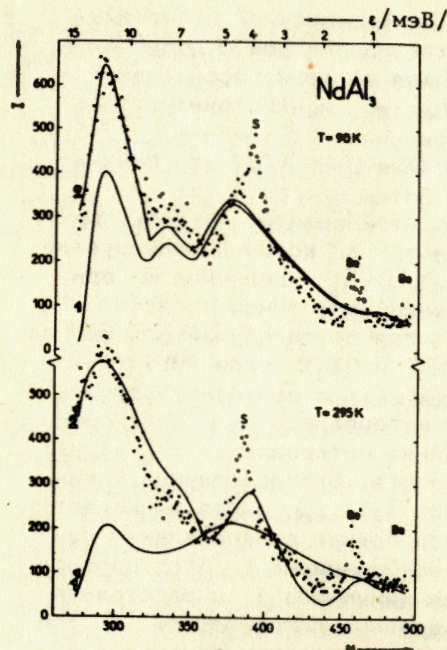
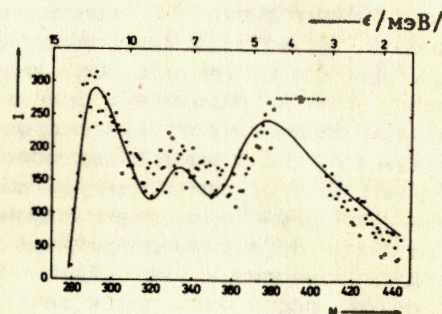


Рис.1. Спектр неупругого рассеяния нейтронов для образца  $\text{NdAl}_3$  при температурах  $T_1 = 90$  К и  $T_2 = 295$  К, полученный методом времени пролета с обратной геометрией: линия 1/1' - рассчитанный спектр магнитного рассеяния; 2/2' - рассчитанный по /5/ спектр фоонов и магнитных возбуждений; S - спутник быстрых нейтронов; Be', Be - характеристики бериллиевого фильтра.

Рис.2. Спектр, рассчитанный по формуле /4/, и его теоретическая интерпретация по формуле /4' / для образца  $\text{NdAl}_3$  при температурах  $T_1 = 90$  К и  $T_2 = 295$  К.



нитных и фононных возбуждениях и содержат свертку с функций разрешения спектрометра.

Измерив экспериментальные спектры при двух температурах,  $T_1 < T_2$ , можно исключить фононный спектр, составив комбинацию

$$\frac{S(\epsilon, T_2)}{D(\epsilon, T_2)} \frac{B(\epsilon/T_1)}{B(\epsilon/T_2)} - \frac{S(\epsilon, T_1)}{D(\epsilon, T_1)} \quad /4/$$

После этого определение искомых параметров осуществляется с помощью подгонки к теоретической кривой спектра

$$C(\epsilon, T_2) \frac{B(\epsilon/T_1)}{B(\epsilon/T_2)} - C(\epsilon, T_1) \quad /4' /$$

Погрешности в этом случае возрастают. Можно пойти несколько иным путем и определять параметры путем подгонки экспериментального спектра  $S(\epsilon, T_1)$  к спектру

$$(S(\epsilon, T_2) - C_D(\epsilon, T_2)) \frac{D(\epsilon, T_1) B(\epsilon/T_1)}{D(\epsilon, T_2) B(\epsilon/T_2)} + C_D(\epsilon, T_1), \quad /5/$$

в который входит экспериментальный спектр  $S(\epsilon, T_2)$  и рассчитанные магнитные спектры  $C_D(\epsilon, T_1)$  и  $C_D(\epsilon, T_2)$ . Этой процедурой можно пользоваться, если есть возможность пронормировать теоретический спектр, например, когда в экспериментально измеренном спектре имеется область передач энергий с чисто магнитным переходом. Если же эти магнитные переходы, например с энергии  $\epsilon_p$ , захватывают низкоэнергетическое фононное рассеяние, то его можно учесть, аппроксимируя фононный спектр при энергии  $\epsilon < \epsilon_p$  дебаевским. В качестве примера на рис.1 и 2 показаны спектры неупругого рассеяния нейтронов в образце  $\text{NdAl}_3$  и результаты их обработки с помощью выражений /5/ и /4' /.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. "Наука", М., 1972.
2. Hutchings M.T. Solid State Physics, 1966, 16, p.277.
3. Andres K., Darack S., Ott H.R. Phys.Rev., 1979, B19, p.5775.
4. De Gennes P.G. In: Magnetism (Eds. G.T.Rado and H.Suhl). Academic Press, New York, 1963, vol.3, p.115.
5. Матц В. ОИЯИ, P14-11111, Дубна, 1977.
6. James F., Roos M. Comput.Phys.Commun., 1975, 10, p.343.
7. Соколов С.Н., Силин И.Н. ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961.

Рукопись поступила в издательский отдел  
22 марта 1983 года.



# НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

ДЗ-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
Д13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
Д1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
Д1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
Д11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
Д4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
Д4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
Д2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
Д10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
Д1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
Д17-81-758	Труды I Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
Д1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
Р18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
Д2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
Д9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
ДЗ,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Горемычкин Е.А., Мюле Э.

РЗ-83-172

Метод определения параметров кристаллического поля на основе экспериментальных данных по неупругому рассеянию тепловых нейтронов в редкоземельных соединениях

Описаны методы обработки результатов измерений неупругого рассеяния тепловых нейтронов в редкоземельных соединениях с гексагональной структурой. Целью обработки является определение параметров кристаллического электрического поля /КЭП/, действующего на 4f-электроны редкоземельного иона. Поиск параметров КЭП производится в два этапа. На первом этапе производится выбор параметров из дискретного множества точек. На втором - подгонка методом МНК параметров КЭП к экспериментальным данным вблизи выбранных значений. Качество обработки исследовано на примере соединения NdAl<sub>3</sub>.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Goremychkin E.A., Mühle E.

РЗ-83-172

Method of Determination of the Parameters of the Crystalline Electric Field from the Experimental Data of the Inelastic Scattering Measurements Using Thermal Neutrons in Rare Earth Compounds

The method of interpretation of thermal neutron inelastic scattering data in rare earth compounds with hexagonal structure is described. The aim of the interpretation is to obtain parameter of crystalline electric field acting on 4f-electron of the rare earth ion. This goal is achieved in two steps: 1) The parameters are chosen from a set of discrete parameter points. 2) The least square fitting procedure is used in the vicinity of the chosen parameter points. This method has been illustrated by the interpretation of the neutron spectrum of NdAl<sub>3</sub>.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983