

Электродипольное усиление интенсивности ЯМР в комплексах смешанной валентности

М. А. Иванов¹⁾, В. Я. Митрофанов⁺, Л. Д. Фальковская*, А. Я. Фишман⁺, Б. С. Цукерблат[□]

Институт металлофизики НАН Украины, 03680 Киев, Украина

⁺ Институт металлургии Уральского отд. РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

* Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

[□] Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, 84105 Israel

Поступила в редакцию 30 ноября 2004 г.

Показана принципиальная возможность значительного усиления интенсивности ЯМР поглощения на $3d$ -ионах смешанной валентности в магнитоупорядоченных кристаллах. Рассматриваемый эффект определяется высокой интенсивностью электродипольных переходов между основным и нижайшими возбужденными уровнями комплекса смешанной валентности, а также наличием в таких комплексах незаможенного орбитального момента, смешивающего ядерные и электронные состояния.

PACS: 31.30.Gs, 76.60.-k

1. Введение. Достаточно хорошо известно, что в оксидах переходных металлов при малых концентрациях либо неизоэлектронных атомов замещения, либо вакансий как в катионной так и анионной подрешетках появляются лишние электроны или дырки, которые локализуются кулоновскими силами на ближайших соседях указанных центров [1]. При этом каждый из ближайших к примеси $3d$ -ионов представляет эквивалентную возможность для локализации лишнего электрона или дырки, так что в кристалле образуются ориентационно вырожденные примесные комплексы (центры), содержащие разновалентные ионы одного и того же $3d$ -элемента, например, $Mn^{4+}-Mn^{3+}$, $Cr^{4+}-Cr^{3+}$ и т.д. Основное состояние такого комплекса смешанной валентности (СВ) при учете переноса избыточного заряда между $3d$ -ионами может оказаться орбитально вырожденным [2]. При этом у комплекса СВ наряду с традиционными ян-теллеровскими свойствами имеют место особенности, обусловленные перераспределением избыточного заряда между ионами комплекса и, соответственно, стабилизацией дипольного момента при снятии ориентационного вырождения внешним воздействием или случайными кристаллическими полями. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) благодаря его локальной природе позволяет получить ценную информацию об особенностях магнитного состояния рассматриваемых систем и дает возможность

проанализировать локальное распределение заряда на центрах СВ.

В настоящей работе исследуется возможность электродипольного механизма поглощения электромагнитного излучения при переходах между магнитными состояниями ядерных спинов $3d$ -ионов в магнитоупорядоченных кристаллах. Рассмотрение проведено на примере тригональных центров СВ в кристаллах со структурой шпинели. Особенности спектров ЯМР $3d$ -ионов в таких центрах в значительной степени обусловлены наличием в одной из зарядовых конфигураций $3d^n$ или $3d^{n\pm 1}$ аномально сильного прямого сверхтонкого взаимодействия $A_1(\sigma_\zeta I_\zeta)$ орбитального σ_ζ и ядерного I моментов [3]. Будет показано, что благодаря связанности орбитального и электрического дипольного моментов на центре СВ интенсивность рассматриваемых ядерных ЯМР переходов может быть значительно усилена.

2. Гамильтониан центра СВ. Рассмотрим центр СВ, состоящий из трех обменно связанных $3d$ -ионов с локализованной на них лишней t_{2g} -дыркой, образованный точечным дефектом в катионной подрешетке кристалла со структурой шпинели (рис.1). Будем считать, что основной уровень энергии для ионов с конфигурацией $3d^{n-1}$ двукратно вырожден по орбитальному квантовому числу (тригональный E -терм). Основное электронное состояние двух других магнитных ионов с конфигурацией $3d^n$ считается орбитально невырожденным.

Ограничимся рассмотрением состояний кластера с максимальной проекцией полного спина системы,

¹⁾ e-mail: ivanov@imp.kiev.ua

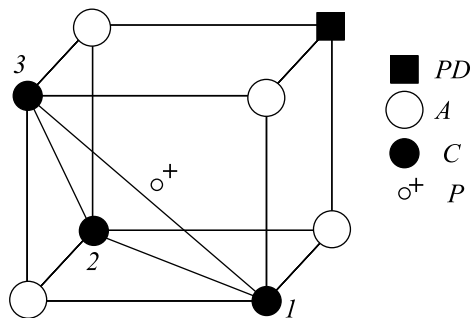


Рис.1. Центр смешанной валентности, образованный вблизи точечного дефекта тремя катионами в октаэдрической подрешетке шпинели с локализованной на них избыточной t_{2g} -дыркой. PD – точечный дефект в катионной подрешетке, A – анион, C – катион, p – дырка

предполагая, что именно среди этой группы состояний находится основной уровень триады. Шесть нижайших уровней триады (центра СВ) образуется при смешивании состояний, каждое из которых двукратно вырождено и отвечает локализации избыточной b_{2g} -дырки на одном из ионов кластера. Соответствующие волновые функции преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии триады C_{3v} : A_1 , A_2 и $2E$ [4].

Будем считать, что расщепление основного E -терма определяется спин-орбитальным взаимодействием, а также некоторыми низкосимметричными внутрикристаллическими полями:

$$H_{el} = -\lambda S_{\zeta} \sigma_{\zeta} + h_{\xi} \sigma_{\xi} + h_{\eta} \sigma_{\eta}, \quad \sigma_{\zeta} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_{\xi} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{\eta} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где орбитальные операторы σ_{ζ} , σ_{ξ} и σ_{η} заданы в тригональном базисе, ось с индексом ζ в выбранной системе координат является тригональной осью симметрии триады, λ – параметр спин-орбитального взаимодействия, h_{ξ} и h_{η} – компоненты низкосимметричного поля на центре СВ. Роль низкосимметричных полей могут играть как случайные упругие и электрические кристаллические поля, так и поля магнитной анизотропии, обусловленные, например, эффектами второго порядка по спин-орбитальному взаимодействию [2, 3].

При описании сверхтонких взаимодействий на центре СВ ограничимся (аналогично [4]) для простоты следующими слагаемыми:

$$H_{hf}(3d^n) = A'_0(\mathbf{I}S'), \quad H_{hf}(3d^{n-1}) = A_0(\mathbf{I}S) + A_1 \sigma_{\zeta} I_{\zeta}, \quad (2)$$

где для ионов с конфигурацией $3d^n$ учтено лишь изотропное слагаемое, а для ионов с конфигурацией $3d^{n-1}$ – изотропное сверхтонкое взаимодействие и анизотропное, описывающее прямое взаимодействие орбитального момента σ_{ζ} с ядерным спином \mathbf{I} , S' и S – спины $3d$ -ионов в соответствующих электронных конфигурациях.

Гамильтониан центра СВ удобно преобразовать, используя в качестве базисных функции, диагонализующие электронный гамильтониан (1) и гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (2), записанный в приближении среднего поля. Тогда гамильтониан центра СВ после соответствующих преобразований “поворота” [5] для орбитальных операторов ($\sigma_{\zeta}, \sigma_{\xi}, \sigma_{\eta} \rightarrow \tau^z, \tau^+, \tau^-$) и операторов ядерного спина ($I_{x'}, I_{y'}, I_{z'} \rightarrow I^z, I^+, I^-$) может быть представлен в виде

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = E_{el} \tau^z + \sum_{k=1}^3 \Omega_k I_k^z,$$

$$V = A_1 \left\{ \tau^+ \sum_{k=1}^3 [V_k^* I_k^- + V_k I_k^+] + \text{к.с.} \right\},$$

$$E_{el} = 2\sqrt{(\lambda S_{\zeta})^2 + h^2}, \quad h^2 = h_{\xi}^2 + h_{\eta}^2, \quad (3)$$

$$\sigma_{\nu} = \gamma_{\nu} \tau^z + B_{\nu} \tau^+ + B_{\nu}^* \tau^-, \quad (\nu = \xi, \eta, \zeta),$$

$$I_{\alpha} = \beta_{\alpha} I^z + D_{\alpha} I^+ + D_{\alpha}^* I^-, \quad (\alpha = x', y', z'),$$

где E_{el} – энергия расщепления основного E -терма центра СВ, Ω_k – частоты ЯМР переходов на ионах с номером $k = 1-3$, принадлежащих центру СВ. Видно, что анизотропное сверхтонкое взаимодействие смешивает орбитальные и ядерные возбуждения на центре СВ.

3. Электродипольное ЯМР поглощение на центрах СВ. Коэффициент электродипольного поглощения электромагнитного излучения рассматриваемыми центрами может быть представлен в виде

$$\chi_{\alpha\beta} = N_0 \frac{\pi\omega}{cn} \text{Im} \langle \langle P_{\alpha} / P_{\beta} \rangle \rangle_{\omega} =$$

$$= 4N_0 p_0^2 \frac{\pi\omega}{cn} \text{Im} \{ K_{\alpha\beta} \langle \langle \tau^+ | \tau^- \rangle \rangle_{\omega} + K_{\alpha\beta}^* \langle \langle \tau^- | \tau^+ \rangle \rangle_{\omega} \},$$

$$P_{\alpha} = 2p_0 [(B_{\xi} \cos \varphi_{\alpha} - B_{\eta} \sin \varphi_{\alpha}) \tau^+ +$$

$$+ (B_{\xi}^* \cos \varphi_{\alpha} - B_{\eta}^* \sin \varphi_{\alpha}) \tau^- + (\gamma_{\xi} \cos \varphi_{\alpha} - \gamma_{\eta} \sin \varphi_{\alpha}) \tau^z], \quad (4)$$

$$K_{\alpha\beta} = |B_{\xi}|^2 \cos \varphi_{\alpha} \cos \varphi_{\beta} + |B_{\eta}|^2 \sin \varphi_{\alpha} \sin \varphi_{\beta} -$$

$$- B_{\xi} B_{\eta}^* \cos \varphi_{\alpha} \sin \varphi_{\beta} - B_{\eta} B_{\xi}^* \sin \varphi_{\alpha} \cos \varphi_{\beta},$$

где \mathbf{P} – дипольный момент рассматриваемых комплексов СВ, N_0 – число рассматриваемых центров СВ,

c – скорость света, n – показатель преломления среды, параметр p_0 характеризует максимально достижимую величину дипольного момента на центре СВ, $\varphi_\alpha = 0$ (z), $2\pi/3$ (x), $-2\pi/3$ (y).

После несложных преобразований с использованием рассчитанных во втором порядке теории возмущений по отношению к гамильтониану сверхтонкого взаимодействия функций Грина выражение для коэффициента поглощения в области частот ЯМР принимает вид

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta} = & \frac{32}{9} N_0 \frac{\pi^2 \omega}{cn} p_0^2 A_1^2 \langle \tau^z \rangle^2 \frac{K_{\alpha\beta}}{E_{el}^2} (1-x^2)(1-\gamma_\zeta^2) \times \\ & \times \sum_{k=1}^3 |\mathbf{n}_k \mathbf{D}_k|^2 \langle I_k^z \rangle \delta(\Omega_k - \omega), \\ \Omega_k^2 = & [\bar{\Omega} - \Delta\Omega x \sqrt{1-\gamma_\zeta^2} \cos(\varphi - \varphi_k) \langle \tau^z \rangle]^2 + \\ & + \left[-\frac{2}{3} A_1 \gamma_\zeta \sqrt{1-x^2} \langle \tau^z \rangle \right]^2 + \\ & + 2 \left[-\frac{2}{3} A_1 \gamma_\zeta \sqrt{1-x^2} \langle \tau^z \rangle \right] \times \\ & \times [\bar{\Omega} - \Delta\Omega x \sqrt{1-\gamma_\zeta^2} \cos(\varphi - \varphi_k) \langle \tau^z \rangle] (\mathbf{n} \mathbf{n}_k), \quad (5) \\ \langle \tau^z \rangle = & -\frac{1}{2} \tanh\left(\frac{E_{el}}{2T}\right), \quad \langle I_k^z \rangle = -\frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\Omega_k}{2T}\right), \\ \bar{\Omega} = & \frac{1}{3}(A_0 S + 2A_0' S'), \quad \Delta\Omega = \frac{2}{3}(A_0 S - A_0' S'), \\ \varphi_k = & 2\pi k/3, \quad \text{ctg } \varphi = h_\xi/h_\eta, \end{aligned}$$

где \mathbf{n} и \mathbf{n}_k – единичные векторы, направленные вдоль намагниченности и тригональных осей ионов центра СВ, параметр x характеризует смешивание двух состояний центра СВ, отвечающих повторяющимся E -представлениям.

Суммарное поглощение центрами СВ включает вклад не только изображенных на рис.1 кластеров СВ с тригональной осью $[\bar{1}11]$, но еще и вклады трех других типов кластеров с тригональными осями симметрии: $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[11\bar{1}]$. При этом проводится усреднение выражения (5) по распределению случайных кристаллических полей с использованием гауссовской функции распределения

$$g(h, \varphi) = \pi^{-1} \Delta^{-2} \exp\{-h^2/\Delta^2\}, \quad h^2 = h_\xi^2 + h_\eta^2, \quad (6)$$

где Δ – дисперсия случайных кристаллических полей.

3. Результаты расчета спектральных распределений ЯМР. Ограничимся для определенности примером центров СВ в сравнительно слабых случайных полях: $\Delta \ll \lambda$. На рис.2 приведена характерная для электродипольного механизма частотная

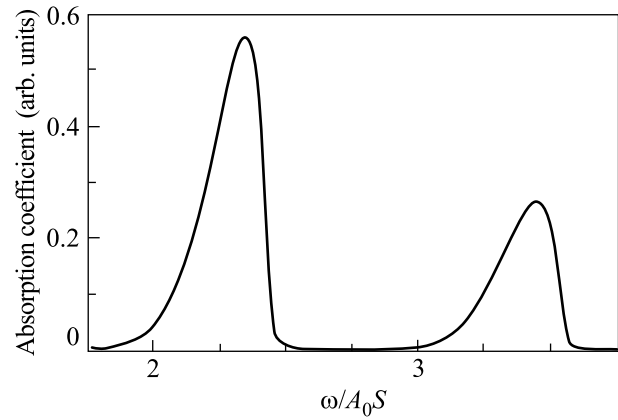


Рис.2. Частотная зависимость спектрального распределения ЯМР на центрах СВ при электродипольном поглощении. Магнитное поле направлено вдоль оси $[001]$; $x = 0.5$, $A_0 S = A_0' S'$, $A_1/A_0 S = 10$, $T/J = 0.1$, $\Delta/J = 0.1$, $J = \sqrt{3}\lambda S_{\max}$

зависимость спектра ЯМР центров СВ. Внешнее магнитное поле направлено вдоль тетрагональной оси кристалла $\mathbf{n}||[001]$ и все четыре типа центров дают одинаковый вклад в коэффициент поглощения. Левый максимум поглощения связан с ионами триады с номерами $k = 1, 2$, а правый – с ионом с номером 3.

Рис.3 иллюстрирует аномально сильную анизотропию интенсивности электродипольного поглощения ЯМР на центрах СВ. Показано, что спектральные распределения для центров СВ с различными направ-

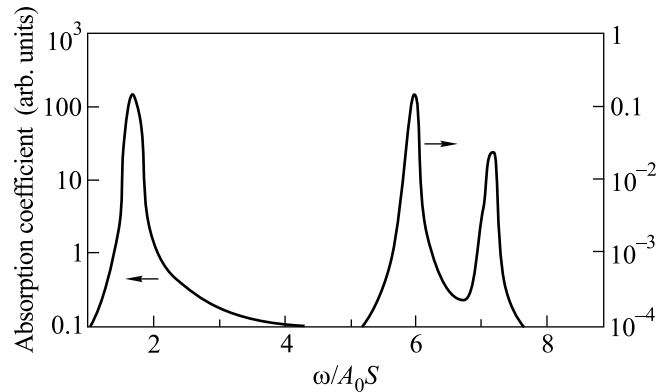


Рис.3. Частотная зависимость спектрального распределения ЯМР на центрах СВ при электродипольном механизме поглощения. Магнитное поле направлено вдоль оси $[110]$. Левая часть рисунка относится к центрам СВ с тригональными осями $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[11\bar{1}]$, а правая – $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$; $x = 0.5$, $A_0' S'/A_0 S = 2$, $A_1/A_0 S = 20$, $T/J = 0.1$, $\Delta/J = 0.1$, $J = \sqrt{3}\lambda S_{\max}$

лениями тригональных осей могут иметь интенсивности, отличающиеся на несколько порядков. Рас-

смотрен случай, когда намагниченность в кристалле направлена вдоль оси [110]. При таком направлении намагниченности кластеры СВ делятся на две группы – кластеры с тригональными осями $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$, перпендикулярными выбранному направлению намагниченности, и кластеры с осями $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[11\bar{1}]$, не составляющими с намагниченностью прямого угла. Для кластеров первого типа спин-орбитальное взаимодействие не вносит вклада в расщепление вырожденного состояния кластера и частоты ЯМР зависят только от случайных полей

$$\Omega_k = \frac{1}{3} \left| 2A'_0 S' + A_0 S - 2(A_0 S - A'_0 S') x \cos(\varphi - \varphi_k) \langle \tau_c \rangle \right|. \quad (7)$$

Кластеры этого типа приводят к появлению полосы поглощения с центром на частоте $\omega_1 = (2A'_0 S' + A_0 S)/3$. Вторая группа кластеров дает относительно слабые пики на характерных для ионов кластера частотах (5) при величине случайного поля $h \cong \Delta$. Отношение соответствующих интенсивностей составляет $(\lambda/\Delta)^4$. Очевидно, что электродипольный механизм оказывается наиболее существенным в магнитных полях, перпендикулярных тригональной оси кластеров СВ. Именно в подобных случаях, когда расщепление вырожденного электронного состояния минимально, можно ожидать заметного усиления сигналов ЯМР.

5. Заключение. Таким образом, в настоящей работе установлено наличие большого электродипольного вклада в спектральное распределение ЯМР центров СВ. Показано, что благодаря незамороженному орбитальному моменту появляется принципиальная возможность значительного усиления сигнала ЯМР. Эффект достигается за счет высокой интенсивности электродипольного перехода между расщепленными компонентами E -терма центра СВ и смешивания сверхтонким взаимодействием орбитальных и ядерных состояний.

Отношение интенсивностей магнитодипольного и электродипольного поглощений электромагнитного излучения оказывается в области рассматриваемых частот ЯМР порядка $\mu_B^2 A_1^2 E_{el}^{-2} / \mu_B^2 A_0^2 \varepsilon_{k=0}^{-2}$, где $\varepsilon_{k=0}$ – энергия спиновой волны с $k = 0$. В широкой области

отношения параметров A_1/A_0 и $\varepsilon_{k=0}/E_{el}$ электродипольный вклад оказывается, по крайней мере, сопоставим с магнитодипольным. При этом спектральные распределения для электродипольного и магнитодипольного вкладов в поглощение электромагнитного излучения на частотах ЯМР оказываются заметно различными. Этот результат позволяет понять появление дополнительных пиков в спектрах ЯМР рассматриваемых систем в случае сопоставимых вкладов указанных механизмов.

В настоящее время, когда нет адекватной теории для описания спектральных распределений ЯМР в магнитоупорядоченных системах с $3d$ -ионами СВ, полученные результаты расширяют возможности качественной интерпретации эксперимента. Достаточно указать на спектры ЯМР ^{55}Mn [6–8] в кристаллах $(\text{LaMn})_{1-2x}\text{O}_3$, содержащих ионы марганца СВ. Соответствующий спектр ЯМР ^{55}Mn [6] представляет собой совокупность нескольких неоднородно уширенных линий. В этих системах наблюдалось резкое усиление сигнала ЯМР во всем частотном диапазоне с ростом концентрации дефектов. Соответствующей интерпретации эти результаты до сих пор не получили.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

1. Л. П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).
2. Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, *Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров*, Кишинев: Штиинца, 1983.
3. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах*, т. 2, М.: Мир, 1972.
4. В. Я. Митрофанов, А. Я. Фишман, Б. С. Цукерблат, Письма в ЖЭТФ **59**, 46 (1994).
5. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, М.: Наука, 1975.
6. К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко и др., ФММ **93**, 32 (2002).
7. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi et al., Phys. Rev. **B56**, 6036 (1997).
8. Cz. Kapusta, P. C. Riedi, W. Kocemba et al., J. Appl. Phys. **87**, 7121 (2000).