

МЕХАНИЗМ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ СПЕКТРА ЯМР ОРБИТАЛЬНО ВЫРОЖДЕННЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ С ИОНАМИ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

В.Я.Митрофанов, А.Я.Фишман, Б.С.Цукерблат*

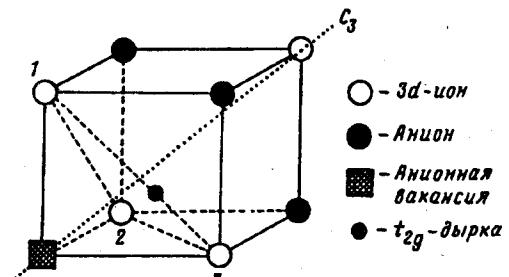
**Институт металлургии УРО РАН
620218 Екатеринбург, Россия**

***Институт химии АН Молдовы
277028 Кишинев, Молдова**

Поступила в редакцию 2 декабря 1993 г.

Предложен механизм неоднородного уширения спектра ЯМР ян-тэллеровских центров, образованных ионами смешанной валентности. Эффект связан с неоднородным распределением избыточного заряда и спиновой плотности на различных ядрах примесного центра при расщеплении вырожденного терма в случайных кристаллических полях. Рассмотренное уширение определяется изотропными сверхтонкими взаимодействиями (СТВ) в отличие от традиционных механизмов, обусловленных анизотропными СТВ на ян-тэллеровских ионах.

1. В кубических магнетиках достаточно часто представлены два разновалентных состояния ионов $3d$ -элемента, одно из которых может быть орбитально вырождено. На спектр ЯМР указанных ионов существенное влияние оказывают процессы переноса заряда. Такие процессы актуальны, например, для ионов примесного центра (клUSTERA), образованного ближайшими соседями неизовалентной примеси или вакансии. При этом особый интерес представляет поведение указанных центров с вырожденным основным состоянием, оказывающих аномально сильное влияние на константы магнитной анизотропии и магнитострикции, резонансные и др. свойства магнитоупорядоченных кристаллов.



Триада обменно связанных $3d$ -ионов в октапозициях шпинели с избыточной дыркой

В настоящей работе проведен анализ особенностей спектрального распределения ЯМР ионов, у которых электронная конфигурация $3d^n$ характеризуется невырожденным основным состоянием, а $3d^{n+1}$ – орбитальным дублетом (E -терм). Последний может возникать при расщеплении кубического T -терма тригональным кристаллическим полем, что типично для ионов Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{4+} и т.д. в октапозициях кубических магнетиков со структурой шпинели и граната. В качестве примесного центра в этих кристаллах рассмотрена триада обменно связанных $3d$ -ионов с лишней t_{2g} -дыркой, возникающая, например,

при наличии анионных вакансий (см. рисунок). Специфика ян-тэллеровских состояний подобных кластеров проявляется при снятии вырождения – возникает неоднородное распределение избыточного заряда, сопровождающее характерную деформацию системы. В случайных кристаллических полях спектр ЯМР ионов кластера размывается в результате в полосу с шириной порядка параметра изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Предложенный механизм неоднородного уширения спектров ядерных переходов типичен для широкого класса координационных соединений, в том числе, ВТСП-оксидов, легированных фуллеритов и т.д.

2. Ограничимся для краткости при описании СТВ в примесном комплексе учетом лишь изотропного слагаемого в гамильтониане \hat{H}_{hf} для ионов с конфигурацией $3d^n$:

$$\hat{H}_{hf}(3d^n) = A'_0(\text{IS}'), \quad (1)$$

а для состояния $3d^{n\mp 1}$ изотропного и линейного по орбитальному моменту анизотропного слагаемых [1]:

$$\hat{H}_{hf}(3d^{n\mp 1}) = A_0(\text{IS}) + A_1 \hat{\sigma}_\zeta I_\zeta, \quad \hat{\sigma}_\zeta = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где I – ядерный спин $3d$ -иона; S, S' и A_0, A'_0 – спины и параметры изотропного СТВ в конфигурациях $3d^n$ и $3d^{n\mp 1}$; $\hat{\sigma}_\zeta$ – орбитальный оператор, определенный в пространстве функций E -терма, индекс ζ обозначает проекцию на тригональную ось симметрии.

Частоты ЯМР кластера, образованного коллективизацией избыточного t_{2g} -электрона или дырки на ближайших к примеси $3d$ -ионах, существенно зависят от структуры его основного состояния. Расщепление вырожденного терма связано со спин-орбитальным взаимодействием и низкосимметричными кристаллическими полями и описывается следующим эффективным гамильтонианом [2, 3]:

$$\hat{H}_{el} = -q\lambda \hat{\sigma}_\zeta S_\zeta + h_\xi \hat{\sigma}_\xi + h_\eta \hat{\sigma}_\eta, \quad \hat{\sigma}_\xi = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где h_ξ и h_η – компоненты случайного низкосимметричного кристаллического поля на кластере, λ – параметр спин-орбитального взаимодействия, q – параметр редукции спин-орбитального взаимодействия в основном состоянии триады по сравнению с отдельным $3d^{n\mp 1}$ -ионом.

В волновой функции Ψ_0 нижайшего из расщепленных состояний комплекса с максимальной величиной проекции полного спина функции отдельных центров могут быть представлены с неодинаковыми весами:

$$\Psi_0 = \sum_{k=1}^3 (C_{0,k}^{(+)} \varphi_k(+) + C_{0,k}^{(-)} \varphi_k(-)), \quad (4)$$

где функции $\varphi_k(\mp)$ представляют антисимметризованные произведения волновых функций ионов триады с t_{2g} -электроном или дыркой на позиции k ($k = 1 - 3$) в одном из состояний E_μ ($\mu = \mp$) [4]. Указанное понижение симметрии триады в случайных кристаллических полях вызывает "расщепление" частот ЯМР ω_k , связанных с ее различными ионами:

$$\omega_k^2 = \{[A'_0 S' + (A_0 S - A'_0 S') W_k]^2 + A_1^2 \Delta W_k^2 + 2[A'_0 S' + (A_0 S - A'_0 S') W_k] A_1 \Delta W_k (\text{nn}_k)\},$$

$$W_k = |C_{0,k}^{(+)}|^2 + |C_{0,k}^{(-)}|^2, \quad \Delta W_k = [|C_{0,k}^{(+)}|^2 - |C_{0,k}^{(-)}|^2]^2, \quad (5)$$

где \mathbf{n}_k – единичный вектор, направленный вдоль локальной тригональной оси иона k в триаде. Разница заселенностей ΔW_k состояний (+) и (-) на ионе k определяется спин-орбитальным взаимодействием, а различие величин W_k возникает лишь при наличии случайных кристаллических полей.

Таким образом, возникает новый механизм неоднородного уширения частот ЯМР, обусловленный эффектами переноса заряда и связанный с изотропными СТВ. Такой механизм существен для всех типов кластеров с вырожденным основным состоянием в системах с заметными случайными полями.

В отсутствие случайных полей частоты ЯМР ионов триады равны

$$\omega_k^2 = \{\omega_0^2 + (qA_1/3)^2 + 2\omega_0 q A_1 (nn_k)/3\}, \quad \omega_0 = |(2/3)A'_0 S' + (1/3)A_0 S|, \quad (6)$$

где принято во внимание, что при расщеплении вырожденного E -терма спин-орбитальным взаимодействием все $W_k = 1/3$. Эффекты переноса приводят к перенормировке параметров изотропного и анизотропного СТВ по сравнению с одиночными ян-тэллеровскими ионами.

При существенных случайных полях, вносящих доминирующий вклад в расщепление вырожденного состояния, для частот ЯМР ω_k из выражения (5) имеем

$$\omega_k = |2A'_0 S' + A_0 S + (A'_0 S' - A_0 S) \cos(\varphi - \varphi_k)|/3, \quad (7)$$

$$\operatorname{ctg} \varphi = h_\xi / h_\eta, \quad \varphi_k = 2\pi k/3.$$

Спектральное распределение $I(\omega)$ частот ЯМР после усреднения по различным угловым конфигурациям случайных полей приобретает вид

$$I(\omega) = \pi^{-1} \{(A'_0 S' - A_0 S)^2/9 - (\omega - \omega_0)^2\}^{-1/2}. \quad (8)$$

Таким образом, возникает полоса поглощения с шириной $2|A'_0 S' - A_0 S|/3$ и максимумами интенсивности $I(\omega)$ на частотах

$$\omega_{\mp} = \omega_0 \mp (A'_0 S' - A_0 S)/3, \quad (9)$$

отвечающих краям спектрального распределения. Один из краев поглощения ω_{\mp} в (9) совпадает с частотой ЯМР иона с невырожденной электронной конфигурацией $3d^n$. В рассмотренном пределе спин-орбитальная связь полностью "заморожена" и неоднородное уширение связано целиком с изотропными СТВ.

При произвольном соотношении параметров $q\lambda$ и дисперсии случайных полей Γ могут проявляться оба типа рассмотренных спектров. При этом роль эффектов переноса состоит, с одной стороны, в редукции параметров спин-орбитальной связи, а с другой, – в перенормировке параметров изотропного СТВ и связанного с этим неоднородного уширения спектра ЯМР вырожденных центров в случайных кристаллических полях. Вклад анизотропного СТВ в частоты ЯМР зависит от угла ϑ между намагниченностью и осью симметрии триады и падает по мере приближения ϑ к $\pi/2$ (среднее значение орбитального момента $\langle \sigma_z \rangle \sim \cos \vartheta$). При этом резко возрастает влияние случайных полей на форму спектрального распределения.

Особенности спектрального распределения, аналогичные рассмотренным, наблюдались в спектрах ЯМР ионов хрома смешанной валентности в халькогенидных хромовых шпинелях [5, 6].

В заключение укажем, что одним из вероятных объектов приложения полученных результатов оказываются оксидные ВТСП, в которых возможно образование орбитально вырожденных комплексов с ионами кислорода смешанной валентности [7].

Авторы признательны Международному Научному Фонду за поддержку проводимых исследований.

-
1. Б.С.Цукерблат, М.М.Белинский, Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров, Кишинев: Штиинца, 1983.
 2. J.C.Slonczewski, *J. Appl. Phys.* **32**, 253S (1961).
 3. M.Tachiki, *Progr. Theor. Phys.* **23**, 1055 (1960).
 4. М.А.Иванов, В.Я.Митрофанов, Л.Д.Фальковская, А.Я.Фишман, *ФТТ* **35**, 2025 (1993).
 5. Т.Г.Аминов, В.Т.Калинников, В.К.Прокопенко и др., *Неорг. матер.* **24**, 1918 (1988).
 6. А.А.Шемяков, В.К.Прокопенко, Ю.В.Прохоренко, Препринт ДонФТИ-83-9(64), Донецк, 1983.
 7. А.О.Гоголин, А.С.Иосилевич, *Письма в ЖЭТФ* **50**, 468 (1989).