

ГИБРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРАХ

В.Е.Файнзильберг, М.И.Белинский, Б.С.Цукерблат

Показано, что в симметричных обменных кластерах может возникать специфическое взаимодействие квадрупольных моментов ядер с электронной оболочкой кластера, приводящее к гибридным электронно-ядерным состояниям. Рассмотрен спектр ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

1. Для расчета уровней энергии и интенсивностей линий ЯКР в обменных кластерах используется эффективный гамильтониан квадрупольного взаимодействия, действующий в пространстве ядерных переменных [1]:

$$H_Q = Q [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_+^2 + I_-^2)], \quad (1)$$

где Q – константа квадрупольной связи, η – параметр асимметрии (для систем с осями C_n при $n > 2$ $\eta = 0$). В настоящем сообщении показано, что помимо эффектов кристаллического поля (КП) в симметричных обменных кластерах возникает специфическое взаимодействие квадрупольных моментов ядер с электронной оболочкой кластера, не описываемое традиционным гамильтонианом (1).

2. Рассмотрим тетрамерную тетраэдрическую систему (точечная симметрия T_d), состоящую из орбитально невырожденных обменно-связанных ионов (например, кристаллы $Cu_4OCl_6[(C_6H_5)_3PO]_4$; железопротеины, содержащие фрагменты $\{Fe_4S_4[S_2C_2(CF_3)_2]_4\}^{2-}$, и др.). В нулевом приближении кластер описывается гамильтонианом Гайзенберга – Дирака – Ван Флека (ГДВФ)

$$H = -2J \sum_{i,j} s_i s_j \quad (2)$$

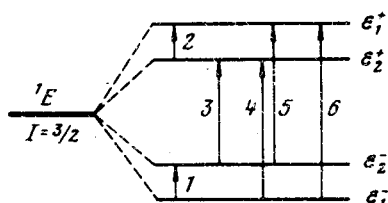
с собственными значениями

$$E = -J [S(S+1) - 4s(s+1)], \quad (3)$$

где S — полный спин, s — спины взаимодействующих ионов. При антиферромагнитном обмене основное состояние с полным спином $S = 0$ двукратно вырождено в соответствии с двумя возможными наборами значений промежуточных спинов S_{12} и S_{34} . Теоретико-групповое исследование [2] показало, что двукратно вырожденному основному состоянию модели ГДВФ соответствует орбитальный дублет 1E системы связанных ионов. Указанное вырождение является точным и не снимается при уточнении модели ГДВФ, в частности, при учете антисимметричного взаимодействия Дзялошинского¹⁾. При наличии вырождения квадрупольный гамильтониан действует в пространстве электронных и ядерных переменных; метод инвариантов дает:

$$H' = \left(1/3\sqrt{3}\right) \sum_{\alpha} \{ (pI_{2\alpha}^{(2)} - qI_{-1\alpha}^{(2)}) [s_1s_2 + s_3s_4 + w_1^* (s_1s_3 + s_2s_4) + w(s_1s_4 + s_2s_3)] + \text{э.с.} \} + 2\sqrt{2} kI_{\alpha}^{(2)} \sum_{i,j} s_i s_j, \quad (4)$$

где i, j, α — нумеруют обменно-связанные ионы и ядра соответственно, k, p, q — квадрупольные константы не связанные соотношениями симметрии, $I_{\mathcal{M}}^{(2)}$ — тензорные операторы [4], составленные из операторов ядерных спинов, $w = \exp(2\pi i/3)$. В рассматриваемом случае действие электронной оболочки на ядра не сводится к эффективному гамильтониану типа (1) (для T_d -кластера локальная группа — C_{3v} , и $\eta = 0$), поскольку мы имеем типичную резонансную ситуацию аналогичную той, которая возникает в ян-теллеровских системах [5, 6] и при резонансе электронных и фононных состояний [7]. Пользуясь терминологией [7], мы будем называть состояния, описываемые гамильтонианом (4), гибридными. Гибридные электронно-ядерные состояния содержат с равными весами ядерные и электронные состояния с разными наборами промежуточных спинов. Переходы между этими состояниями позволяют наблюдать поглощение электромагнитного поля даже в тех случаях, когда локальные КП обладают кубической симметрией, а взаимодействие с далекими координационными сферами пренебрежимо мало; в этом приближении $Q = 0$, и квадрупольное расщепление в моноядерном фрагменте отсутствует. Поскольку названные состояния генетически связаны с квадрупольными моментами ядер, указанное поглощение уместно назвать ядерным квадрупольным резонансом на гибридных состояниях.



Гибридные электронно-ядерные состояния тетраэдрического кластера, стрелками указаны разрешенные переходы

¹⁾ Взаимодействие Дзялошинского активно для орбитально вырожденных обменных мультиплетов кластера для состояний с полным спином $S \neq 0$ [3].

3. Электронно-ядерное квадрупольное взаимодействие (4) при $I_\alpha = I = 3/2$ приводит к четырем уровням энергии: $\epsilon_1^\pm = \pm\Delta$, $\epsilon_2^\pm = \pm k$ ($\Delta = \sqrt{k^2 + p^2 + q^2}$) (рисунок). В циркулярной поляризации, перпендикулярной оси C_3 тетраэдра в спектре ядра, расположенного на этой оси, разрешены шесть переходов, дающих четыре линии ЯКР с интенсивностями (в скобках указаны номера переходов):

$$J_{I(1,2)} = [3q^2 + 2(\Delta + k)^2]/\Delta(\Delta + k); J_{II(3)} = 3p^2/(\Delta^2 - k^2);$$

$$J_{III(4,5)} = [3q^2 + 2(\Delta - k)^2]/\Delta(\Delta - k); J_{IV(6)} = 3p^2k^2/\Delta^2(\Delta^2 - k^2).$$

Таким образом, спектр гибридных состояний существенно отличается от двух дублетов ($M = \pm 3/2, \pm 1/2$) квадрупольного гамильтониана (1), приводящего к одной линии ЯКР.

4. Поскольку условия появления гибридных состояний существенно связаны с вырождением уровней по значениям промежуточных спинов и симметрией кластера, интересно проследить влияние деформации. Введем деформационное возмущение тетрагонального типа ($T_d \rightarrow D_{2d}$):

$$V = \delta(s_1s_2 + s_3s_4), \quad (6)$$

расщепляющее орбитальный дублет на состояния с определенными наборами промежуточных спинов (${}^1E \rightarrow {}^1A_1 + {}^1B_1$). Диагонализируя гамильтониан $H^* + V$, получаем

$$E_{1(2)}^\pm = \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} (1/\sqrt{2}) \sqrt{k^2 + \Delta^2 + 2\delta^2 \pm \sqrt{p^2 + q^2 + 2\delta^2}^2 + 4\delta^2(4k^2 - \delta^2)}. \quad (7)$$

При достаточно больших деформациях ($|\delta| \gg |\Delta|$, однако $|\delta| \ll |J_I|$) гибридные состояния исчезают и переходят в ядерные подуровни, описываемые квадрупольным гамильтонианом (1) традиционного типа, в котором

$$Q = (2k + \sqrt{3}p)/12; \quad \eta = \sqrt{3(2\sqrt{3}k - p)^2 + 12q^2}/(2k + \sqrt{3}p). \quad (8)$$

Этот результат имеет ясный физический смысл — при больших расщеплениях электронная подсистема становится быстрой и отделяется от ядерной, при этом электронное облако обменной системы выступает в виде источника эффективного среднего поля, действующего (вместе с КП) на ядра обменно-связанных ионов. Ось Z градиента электрического поля перпендикулярна сохраняющейся плоскости симметрии, а направления двух других определяются квадрупольными параметрами. Деформация приводит к асимметрии градиента ($\eta \neq 0$) и частичной редукции квадрупольного взаимодействия. В заключение подчеркнем, что необходимое условие возникновения гибридных состояний состоит в наличии вырожденного (или псевдовырожденного) квадрупольно-активного орбитального мультиплетта (теоретико-групповое исследование мо-

дели ГДВФ см. в [2]). Полученные результаты необходимо также учитывать при анализе мессбауэровских спектров обменных кластеров.

Авторы благодарны Ю.Е.Перлину за обсуждение работы.

Институт химии
Академии наук Молдавской ССР

Поступила в редакцию
16 июля 1979г.

Литература

- [1] А.Абрагам. Ядерный магнетизм, М., ИИЛ, 1963.
 - [2] М.И.Белинский, Б.С.Цукерблат, А.В.Аблов. ДАН СССР, **207**, 125, 1972; B.S. Tsukerblat, M.I. Belinskii, A.V. Ablov. Phys. Lett., **41A**, 109, 1972.
 - [3] Б.С.Цукерблат, В.М.Новоторцев, Б.Я.Куявская, М.И.Белинский, А.В.Аблов, А.Н.Бажан, В.Т.Калинников. Письма в ЖЭТФ, **19**, 525, 1974.
 - [4] Д.А.Варшалович, А.Н.Москалёв, В.К.Херсонский. Квантовая теория углового момента, Л-д, изд. Наука, 1975.
 - [5] И.Б.Берсукер. И.Я.Огурцов. ФТТ. **12**, 3651, 1968.
 - [6] Ю.Е.Перлин, Б.С.Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов, Кишинев, Штиинца, 1974.
 - [7] И.Б.Левинсон, Э.И.Рашба. УФН, **III**, 683, 1973; Rep. Prog. in Physics, **36**, 1499, 1973.
-