

УДК 538.113+541.49+541.67

ФИЗИКА

В. А. САПОЖНИКОВ, А. Е. НИКИФОРОВ, В. Я. МИТРОФАНОВ, А. Н. МЕНЬ

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КОСВЕННОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАР ПРИМЕСНЫХ МАГНИТНЫХ ИОНОВ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

(Представлено академиком С. В. Вонсовским 9 VIII 1974)

Для объяснения магнитных свойств ионных кристаллов Крамерсом⁽¹⁾ была предложена теория косвенного обменного взаимодействия, согласно которой обменная связь между магнитными ионами осуществляется при помощи электронов диамагнитных ионов. Позднее Андерсон⁽²⁾ предложил другой подход к теории косвенного обмена. Основой этого подхода является тот факт, что свойства магнитных центров в ионных кристаллах в значительной мере определяются их взаимодействием с ближайшим диамагнитным окружением, которое гораздо сильнее взаимодействия магнитных ионов между собой. Исходя из этого решение проблемы косвенного обмена в диэлектронах разбивается на два этапа.

На первом этапе в рамках теории поля лигандов рассчитываются волновые функции комплекса, состоящего из магнитного иона с ближайшим диамагнитным окружением.

На втором этапе взаимодействие двух магнитных ионов рассматривается как возмущение, причем в качестве функций нулевого приближения выбираются волновые функции, полученные на первом этапе.

Величина и знак параметра косвенного обмена в теории Андерсона зависят от относительного соотношения двух вкладов — ферромагнитного и антиферромагнитного. Ферромагнитный вклад появляется в первом порядке теории возмущений и является результатом взаимодействия между собой электронов двух магнитных ионов (так называемый «прямой» обмен). Антиферромагнитный вклад появляется во втором порядке теории возмущений при учете состояний, связанных с переносом заряда (так называемый «кинетический» обмен).

В последние годы появилось значительное количество работ, посвященных расчетам параметров косвенного обмена в модели Андерсона⁽³⁻⁵⁾. Наиболее последовательно эта задача рассмотрена в работах Фучиками⁽⁴⁾ и Фришмена⁽⁵⁾. Однако в этих работах не учитывалось сильное кристаллическое поле, создаваемое остальными ионами кристалла. Кроме того в работе⁽⁵⁾ оценки интегралов проводились по методу Маллинеа, что является достаточно грубым приближением.

В данной работе предложен метод учета кристаллического поля в задаче расчета параметров косвенного обмена на примере пары ионов Ni^{2+} в $KMgF_3$. Выбор этой системы обусловлен следующими обстоятельствами: 1) имеются экспериментальные данные*, 2) в работе⁽⁷⁾ получены хартри — фоковские функции комплекса Ni^{2+} в виде МО ЛКАО, т. е. полностью решена задача первого этапа.

Ион Ni^{2+} имеет основное состояние $^3A_{2g}(t_{2g}^6 e_g^2)$. t_{2g} -Оболочка целиком заполнена и не дает непосредственного вклада в обмен. Если направить ось z

* Данные взяты из обзора⁽⁶⁾, стр. 478.

вдоль линии $\text{Ni}_1^{2+}-\text{F}^--\text{Ni}_2^{2+}$, то функции ионов никеля будут иметь вид

$$\begin{aligned}\psi_{1u} &= \varphi_{1u} - \frac{\lambda_s}{\sqrt{3}} \varphi_s + \frac{\lambda_\sigma}{\sqrt{3}} \varphi_\sigma, & \psi_{sv} &= \varphi_{2v}, \\ \psi_{2u} &= \varphi_{2u} - \frac{\lambda_s}{\sqrt{3}} \varphi_s - \frac{\lambda_\sigma}{\sqrt{3}} \varphi_\sigma, & \psi_{2v} &= \varphi_{2v};\end{aligned}\quad (1)$$

где φ_{ni} , $n=1, 2$; $i=u, v$, — функции ионов никеля, φ_s — $2s$ -функция иона F^- , φ_σ — $2p(\sigma)$ -функция иона F^- . Коэффициенты λ_s и λ_σ приведены в работе (7).

Поскольку ионы пары находятся в основных орбитально невырожденных состояниях, то гамильтониан обменного взаимодействия может быть записан в виде

$$H_{\text{обм}} = (J^{(1)} + J^{(2)}) (S_1 S_2). \quad (2)$$

J^i представляет собой параметр «прямого» обмена:

$$\begin{aligned}J^{(1)} &= \frac{1}{4} \sum_{i,j} j_{ij}^{(1)}, \\ j_{ij}^{(1)} &= -2 \left[\left\langle \psi_{1i}(1) \psi_{2j}(2) \right| \frac{e^2}{r_{12}} \left| \psi_{2j}(1) \psi_{1i}(2) \right\rangle - \right. \\ &\quad \left. - S_{ij}^2 \left\langle \psi_{1i}(1) \psi_{2j}(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_{1i}(1) \psi_{2j}(2) \right\rangle \right],\end{aligned}\quad (3)$$

где сумма по i и j пробегает по однократно занятым u и v состояниям, а S_{ij} — интеграл перекрывания,

$$S_{ij} = \langle \psi_{1i}(1) | \psi_{2j}(1) \rangle. \quad (4)$$

Параметр «кинетического» обмена имеет вид

$$J^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j} j_{ij}^{(2)}, \quad j_{ij}^{(2)} = \frac{4b_{ij}^2}{U}, \quad (5)$$

где b_{ij} — интеграл переноса, а U — разность энергий между возбужденным состоянием, связанным с переносом заряда, и основным состоянием системы. Из условий симметрии $S_{ij}=0$, $b_{ij}=0$ при $i \neq j$, а b_{ii} имеет вид

$$b_{ii} = \langle \psi_{1i}(1) | H_{\text{хф}}(1) | \psi_{2i}(1) \rangle - S_{ii} \langle \psi_{1i}(1) | H_{\text{хф}}(1) | \psi_{1i}(1) \rangle; \quad (6)$$

здесь $H_{\text{хф}}$ — хартри — фоковский гамильтониан электрона в кристалле,

$$H_{\text{хф}}(1) = -1/2 \Delta(1) + V_1(1) + V_2(1). \quad (7)$$

Потенциал V_1 создается ядрами и электронами системы $\text{Ni}^{2+}-\text{F}^--\text{Ni}^{2+}$, а потенциал V_2 — остальными ионами кристалла. Учет потенциала V_2 в (6) представляет значительные трудности, так как связан с вычислением большого числа трехцентровых интегралов вида

$$\left\langle \varphi_{1u}(1) \left| \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \right| \varphi_{s(\sigma)} \right\rangle. \quad \text{Та-}$$

кой интеграл описывает взаимодействие некоторого иона α с эффективным зарядом Z_α с обменной плотностью $\varphi_{1u}^* \varphi_{s(\sigma)}$. Последняя может быть приближенно заменена на эффективный точечный заряд $q_{s(\sigma)}$, расположенный между ядрами ионов Ni^{2+} и F^- . Величина и расположение такого эффективного заряда могут быть определены из двух точно вычисленных трехцентровых интегралов. Дальнейший учет потенциала V_2 проводится при непосредственном суммировании по решетке до получения необходимой точности.

Таблица 1

Значения обменного параметра, ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов, вычисленные для случаев 1)–3) при различных значениях энергии U (значения параметров в см^{-1})

	$J^{(1)}$	$J^{(2)}$	J	$J^{(2)}$	J
		$U=0,91 \text{ а.е.}$		$U=0,52 \text{ а.е.}$	
$\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ (случай 1)	-0,1	0,2	0,1	0,1	0
$\text{Ni}^{2+} - \text{F}^- - \text{Ni}^{2+}$ (случай 2)	-26,4	106,3	79,9	186,0	159,6
Пара ионов Ni^{2+} в KMgF_3 (случай 3)	-26,4	77,6	52,2	135,8	109,4

Расчеты параметра косвенного обмена (2) проводились для трех случаев: 1) для пары свободных ионов Ni^{2+} ; 2) для системы $\text{Ni}^{2+} - \text{F}^- - \text{Ni}^{2+}$, т. е. без учета потенциала V_2 ; 3) при учете кристаллического поля, т. е. при учете потенциала V_2 .

Энергия U в (5) вычислялась двумя способами.

а) Непосредственно по формуле

$$U = \left\langle \psi_{1u}(1) \psi_{1u}(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_{1u}(1) \psi_{1u}(2) \right\rangle - \left\langle \psi_{1u}(1) \psi_{2u}(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_{1u}(1) \psi_{2u}(2) \right\rangle, \quad (8)$$

$$U=0,91 \text{ а.е.};$$

б) С использованием энергий свободных ионов Ni^+ , Ni^{2+} и Ni^{3+} (⁸), $U=0,52 \text{ а.е.}$

Результаты расчета приведены в табл. 1 ($J_{\text{эксп}}=64 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (⁶)). Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы:

1) Прямой обмен для пары свободных ионов Ni^{2+} дает незначительный вклад в обменный параметр.

2) Учет кристаллического поля оказывается существенным для «антиферромагнитного» вклада.

3) Обменный параметр определяется в основном вкладом от u -орбиталей ионов Ni^{2+} , направленных вдоль оси системы $\text{Ni}^{2+} - \text{F}^- - \text{Ni}^{2+}$.

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
6 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. A. Kramers, Physica, v. 1, 182 (1934). ² P. W. Anderson, Phys. Rev., v. 115, 1428 (1959). ³ K. Condaire, Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan, v. 21, 1527 (1966). ⁴ N. Fushicami, J. Phys. Soc. Japan, v. 28, 871 (1970). ⁵ S. Freeman, Phys. Rev. B, v. 8, 3960 (1973). ⁶ J. Owen, E. A. Harris, In: Electron Paramagnetic Resonance, 1972. ⁷ T. F. Soules, J. W. Richardson, D. M. Vaught, Phys. Rev. B, v. 3, 2186 (1971). ⁸ E. Clementi, IBM J. Res. Develop., v. 9, 2 (1965).