УДК 541.573; 539.186

И.С.Никифоров

РАСЧЕТ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ИОНАМИ В S-СОСТОЯНИИ

The method of calculation of energy structure of magnetic ions in S-state is developed. As an example the weak ferromagnetic crystal $FeBO_3$ is considered. It is shown that, in spite of the fact that ions Fe^{3+} in iron borate are in S-state, the crystalline field results in mixing states (⁴P, ⁴D, ⁴F, ⁴G), that are higher than ⁶S, and, consequently, to the occurrence of a spin-orbit interaction. The wave functions of ion Fe^{3+} are determined. In the second order of the perturbation theory, the split of the ground term ⁶S is determined.

В физике твердого тела интенсивно исследуются взаимодействия различных подсистем кристалла друг с другом. Изучение электрон-фононных, магнон-фононных, магнонэлектронных и других взаимодействий и их влияние на статические и динамические явления в кристалле привело к открытию ряда новых эффектов. Одним из них является магнитоэлектрический (МЭ) эффект [1], который характеризуется возникновением электрической поляризации под действием приложенного магнитного поля или намагниченности под действием приложенного электрического поля. В МЭ материалах в сверхвысокочастотном диапазоне может наблюдаться ряд новых эффектов, обусловленных МЭ взаимодействием. Резонансным МЭ эффектом называют эффект, наблюдаемый в области магнитного резонанса и представляющий собой сдвиг резонансных линий во внешнем электрическом поле [2, 3].

В отличие от достаточно хорошо развитой феноменологической теории МЭ эффекта микроскопическая теория МЭ эффекта, особенно в области магнитного резонанса, развита недостаточно. Для построения микроскопической теории эффектов, наблюдаемых в МЭ кристаллах, необходимо знать волновые функции и энергетические уровни состояний магнитоактивных ионов кристалла. Особый интерес представляет исследование МЭ эффектов в кристаллах с магнитными ионами в S-состоянии. В таких кристаллах результирующий орбитальный момент количества движения электронов равен нулю. Поэтому ни кристаллическое поле, ни спин-орбитальное взаимодействие не может привести к расщеплению основного состояния иона. Для объяснения расщепления S-состояния необходимо учитывать возмущения высшего порядка, включающие и внутрикристаллическое поле и спинорбитальную связь. Теоретические расчеты, проведенные для таких кристаллов, плохо согласовывались с экспериментальными данными. Целью настоящей работы является создание методики расчета состояний магнитных ионов, находящихся в S-состоянии. Полученные при этом волновые функции и энергетическая структура необходимы для теоретического описания и расчета МЭ эффектов.

В магнитоупорядоченных кристаллах вследствие обменного взаимодействия магнитные моменты соседних атомов ориентированы определенным образом друг относительно друга, и, казалось бы, необходимо рассматривать совокупность всех атомов в целом. Однако, как отмечено в [4], при вычислении многих эффектов, хорошие результаты получаются в «одноионном» приближении. При этом магнитоактивные ионы считаются независимыми, а обменное взаимодействие учитывается посредством молекулярного поля Вейсса. Методику расчета волновых функций и энергетических уровней для кристаллов с магнитными ионами в *S*-состоянии рассмотрим на примере слабого ферромагнитного кристалла бората железа FeBO₃. Электрон-электронное взаимодействие V_{ee} и взаимодействие электронов с кристаллическим полем V_c для иона Fe³⁺ в кристалле FeBO₃ имеют одинаковый порядок величины, поэтому при расчетах необходимо учитывать V_c и V_{ee} одновременно. Это можно сделать, используя метод неприводимых тензорных операторов Рака. Для кристалла FeBO₃ в качестве системы функций нулевого приближения удобно выбрать антисимметричные волновые функции $\psi_{LSM_LM_S}$, полученные из одночастичных функций при помощи генеалогических коэффициентов [5]. Эти волновые функции являются собственными волновыми функциями операторов S^2 , L^2 , S_z , L_z . Преимущество такого выбора функций нулевого приближения имеющихся таблиц для генеалогических коэффициентов, необходимых для расчета матричных элементов операторов возмущения. Этот метод позволяет учесть взаимодействие между различными состояниями, характеризующимися полным орбитальным L и спиновым S моментами. Согласно [6], энергетическая структура, обусловленная электрон-электронным взаимодействием, для конфигурации d^5 имеет следующий вид:

$$E(^{6}S) = -35B = -38710 \text{ cm}^{-1}, \quad E(^{4}P) = -28B + 7C = -3514 \text{ cm}^{-1},$$

$$E(^{4}D) = -18B + 5C = -298 \text{ cm}^{-1}, \quad E(^{4}F) = -13B + 7C = 13076 \text{ cm}^{-1},$$

$$E(^{4}G) = -25B + 5C = -8040 \text{ cm}^{-1},$$

где 1 см⁻¹ = 1,986 · 10⁻²³ Дж = 1,24 · 10⁻⁴ эВ; *B*, *C* — параметры Рака, для иона Fe³⁺, согласно [7], *B* = 1106 см⁻¹, *C* = 3922 см⁻¹.

Для вычисления матричных элементов оператора V_c потенциал кристаллического поля удобно разложить в ряд по сферическим тензорам [8]. С учетом симметрии кристалла FeBO₃ отличными от нуля компонентами будут

$$V_c(D_{3d}^6) = C_0^2 B_2^0 + C_0^4 B_4^0 + C_3^4 B_4^3 + C_{-3}^4 B_4^{-3}.$$

Величина коэффициентов разложения кристаллического поля B_n^m определяется путем суммирования вклада от всех ионов, входящих в состав кристалла. При вычислении кристаллических сумм использовалась методика, предложенная в [9]. Согласно этой методике, суммирование производится не по сфере, а по «симметричной элементарной ячейке». Данная процедура не нарушает условия электронейтральности объема, по которому производится суммирование и приводит к быстрой сходимости ряда. Используя параметры кристаллической структуры бората железа [10] и значения радиальных интегралов $\langle r^2 \rangle = 1,975$ а.е., $\langle r^4 \rangle = 10,675$ а.е., где 1а. е. = $0,529 \cdot 10^{-8}$ см — атомная единица длины,

для коэффициентов разложения получим следующие величины:

$$B_{2}^{0} \langle r^{2} \rangle = 3139 \text{ cm}^{-1}, \quad B_{4}^{0} \langle r^{4} \rangle = -11706 \text{ cm}^{-1},$$
$$B_{4}^{-3} \langle r^{4} \rangle = -13233 - i \cdot 2478 \text{ cm}^{-1}, \quad B_{4}^{3} \langle r^{4} \rangle = 13233 - i \cdot 2478 \text{ cm}^{-1}.$$

При одновременном учете V_c и V_{ee} поправки к энергии в первом порядке теории возмущения $E^{(1)}$ и волновые функции определяются из решения системы уравнений

$$\sum_{L'M_{L'}} \left\{ LM_L | V_{ee} + V_c | L'M_{L'} - E^{(1)} \delta_{LM, L'M_{L'}} \right\} a_{L'M_{L'}} = 0, \tag{1}$$

где $\delta_{LM,L'M_{I'}}$ — символ Кронекера.

Кристаллическое поле приводит к смешиванию состояний (⁴*P*, ⁴*D*, ⁴*F*, ⁴*G*), расположенных выше ⁶*S*. Для дальнейших расчетов матричных элементов оператора спинорбитального взаимодействия нас будут интересовать волновые функции $\psi^{(n)}$, содержащие примесь состояния ⁴*P*. Из решения системы (1) следует, что интересующие нас уровни энергии и волновые функции имеют вид:

$$\begin{split} E_1 &= -12971 \ \mathrm{cm}^{-1}, \ \psi^{(1)} = -0.48 \cdot \psi_{10} + 0.09 \cdot \psi_{3-3} + 0.08 \cdot \psi_{30} - 0.10 \cdot \psi_{33} + \\ &\quad + (0.57 + 0.22 \cdot i) \cdot \psi_{4-3} + 0.61 \cdot \psi_{43}; \\ E_2 &= -12739 \ \mathrm{cm}^{-1}, \ \psi^{(2)} = 0.50 \cdot \psi_{1-1} + 0.08 \cdot \psi_{3-1} - 0.08 \cdot \psi_{32} + \\ &\quad + 0.42 \cdot \psi_{4-4} + 0.53 \cdot \psi_{4-1} - 0.51 \cdot \psi_{42}; \\ E_3 &= -12739 \ \mathrm{cm}^{-1}, \ \psi^{(3)} = -0.50 \cdot \psi_{11} - 0.08 \cdot \psi_{31} - 0.08 \cdot \psi_{3-2} - \\ &\quad - 0.42 \cdot \psi_{44} + 0.53 \cdot \psi_{41} + 0.51 \cdot \psi_{4-2}; \\ E_4 &= 3518 \ \mathrm{cm}^{-1}, \ \psi^{(4)} = 0.87 \cdot \psi_{10} + 0.13 \cdot \psi_{3-3} + 0.11 \cdot \psi_{30} - \\ &\quad - 0.13 \cdot \psi_{33} + 0.31 \cdot \psi_{4-3} + 0.31 \cdot \psi_{43}; \\ E_5 &= 4007 \ \mathrm{cm}^{-1}, \ \psi^{(5)} &= 0.85 \cdot \psi_{1-1} - 0.13 \cdot \psi_{2-1} - 0.10 \cdot \psi_{3-1} + 0.13 \cdot \psi_{32} - \\ &\quad - 0.20 \cdot \psi_{4-4} - 0.31 \cdot \psi_{4-1} + 0.29 \cdot \psi_{42}; \\ E_6 &= 4007 \ \mathrm{cm}^{-1}, \ \psi^{(6)} &= 0.85 \cdot \psi_{11} + 0.13 \cdot \psi_{21} - 0.10 \cdot \psi_{31} - 0.13 \cdot \psi_{3-2} - \\ &\quad - 0.20 \cdot \psi_{44} + 0.31 \cdot \psi_{41} + 0.29 \cdot \psi_{4-2}, \end{split}$$

где E_n — энергия *n*-го состояния; $\psi^{(n)}$ — волновая функция, соответствующая данному состоянию; ψ_{LM_L} — волновая функция состояния, характеризуемого квантовыми числами L и M_L .

Отличные от нуля матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия между состояниями основного терма ⁶S и более высокими состояниями $\psi^{(1)} - \psi^{(6)}$, содержащими примесь ⁴P, определим согласно [11]:

$$\langle SLM_{S}M_{L}|V_{SO}|S'L'M_{S'}M_{L'}\rangle = \xi_{d} \sum_{k=0,\pm 1} (-1)^{(k+L-M_{L}+S-M_{S})} \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \times \\ \times \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_{L}-k & M_{L'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_{S} & k & M_{S'} \end{pmatrix} \langle SL \| V^{(11)} \| S'L' \rangle,$$

где $\langle SL \| V^{(11)} \| S'L' \rangle$ — генеалогические коэффициенты между состояниями, с различными значениями спина и орбитального момента. Согласно [5], отличный от нуля генеалогический коэффициент $\langle {}^{6}S \| V^{(11)} \| {}^{4}P \rangle = \sqrt{3}$.

Поправки к энергии во втором порядке теории возмущений при учете спин-орбитального взаимодействия: $E_{-1/2;1/2}^{(2)} = -7,383 \text{ см}^{-1};$ $E_{-3/2;3/2}^{(2)} = -7,365 \text{ см}^{-1};$ $E_{-5/2;5/2}^{(2)} = -7,328 \text{ см}^{-1}.$ Схематически последовательное расщепление энергетической структуры под воздействием электрон-электронного взаимодействия V_{ee} , воздействия кристаллического поля V_c и спинорбитального взаимодействия V_{so} показано на рис.



Расщепление энергетической структуры

Несмотря на то, что ионы Fe^{3+} в борате железа находятся в *S*-состоянии, кристаллическое поле приводит к смешиванию состояний (⁴*P*, ⁴*D*, ⁴*F*, ⁴*G*), расположенных выше ⁶*S*, и, как следствие, возникновению спин-орбитального взаимодействия между соседними термами.

Предложенная методика расчета энергетической структуры и волновых функций состояний магнитоактивных ионов необходима для построения микроскопических теорий различных эффектов в МЭ кристаллах.

- 8. Mims W.B. The linear electric field effect in paramagnetic resonance. Oxford: Clarendon Press, 1976. 339 p.
- 9. Никифоров И.С., Филиппов Д.А. // Журнал физ. химии. 2000. Т.74. №1. С.63.
- 10. Bernal I., Struck C.W., White J.G. // Acta Cryst. 1963. V.16. P.849.

^{1.} Астров Д.Н. // ЖЭТФ. 1961. Т.40. С.1035.

^{2.} Kita E., Siratori K., Tasaki A.J. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V.46. P.1033.

^{3.} Бичурин М.И., Петров В.М. // ФТТ. 1987. Т.29. №8. С.2509.

^{4.} Rado G.T. // J. Appl. Phys. 1979. V.50. №11. P.7285.

Каразия Р.И., Визбарайте Я.И. и др. Таблицы для расчета матричных элементов операторов атомных величин. М.: Наука, 1967. 101 с.

Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М.: Наука, 1977. 328 с.

^{7.} Kuang X.Y., Zhang W., Morgenstern-Badarau I. // Phys. Rev. 1992. V.45. №14. P.8104.

Вонсовский С.В. и др. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной *d*-оболочкой. М.: Наука, 1969. 126 с.