

УДК 537.6

ЭФФЕКТЫ КОВАЛЕНТНОСТИ И ЭЛЕКТРОН-ЯДЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЯХ ХРОМА

Бержанский В. Н., Сорокин Ю. В.¹

Методом ЛКАО получены аналитические выражения ковалентных вкладов в электрон-ядерное взаимодействие в ферромагнитных халькогенидных шпинелях на основе хрома.

Ключевые слова: эффекты ковалентности, сверхтонкое взаимодействие, хром

ВВЕДЕНИЕ

Электрон-ядерные взаимодействия в магнетиках описываются эффективным сверхтонким магнитным полем (СТП). В соединениях на основе ионов хрома эффективное поле на ядре иона Cr^{3+} , может быть представлено в виде:

$$H = H_{free} + \Delta H \quad (1)$$

Величина H_{free} представляет собой СТП на свободном ионе хрома. Ферми [1] впервые показал, что это поле может быть представлено тремя слагаемыми:

$$H_{free} = H_c + H_l + H_s \quad (2)$$

Первый член дает так называемое контактное поле Ферми:

$$H_c = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_{n=1}^3 \left\{ |\psi_{ns}^\uparrow(0)|^2 - |\psi_{ns}^\downarrow(0)|^2 \right\}, \quad (3)$$

где μ_B – магнетон Бора, $\left\{ |\psi_{ns}^\uparrow(0)|^2 - |\psi_{ns}^\downarrow(0)|^2 \right\}$ – разность спиновых плотностей для различных замкнутых s-оболочек, возникающая за счет обменного взаимодействия между s- и 3d-электронами. В результате поляризации замкнутых s-оболочек электронного остова иона результирующее контактное поле Ферми оказывается отрицательным, т.е. оно направлено противоположно магнитному моменту иона хрома. Теоретический расчет с помощью хартри-фоковского метода обменной поляризации показал, что величина этого поля для свободного иона хрома составляет $H_c = -400$ кЭ [1]. Два других члена H_l и H_s – поля создаваемые, соответственно, орбитальным моментом L и спином S электронной оболочки иона Cr. Поскольку ионы Cr^{3+} в магнитных материалах, как правило, находятся в слабом электрическом кристаллическом поле с кубической симметрией, то спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь и поэтому вклады H_l и H_s практически отсутствуют.

¹ Кафедра экспериментальной физики, E-mail roton@ccssu.crimea.ua

Поправка ΔH в выражении (1.1) в свою очередь может быть представлена суммой вкладов от различных взаимодействий:

$$\Delta H = H_{dip} + H_{lor} + H_{dem} + H_{cov}, \quad (4)$$

где H_{dip} – вклад диполь-дипольного взаимодействия ядра с ядрами других атомов (в кубическом кристалле H_{dip} равно нулю); H_{lor} и H_{dem} – соответственно лоренцевское и размагничивающее макроскопические поля (они зависят от намагниченности кристалла и формы образца и по своей величине составляют несколько килоэрстед, что позволяет не учитывать их в расчетах). Учитывая малость указанных вкладов, выражение для СТП можно записать в виде

$$H \approx H_c + H_{cov}. \quad (5)$$

Экспериментальные значения СТП на ядре Cr^{3+} в халькогенидных шпинелях хрома находятся в пределах 150 ÷ 190 кЭ [6]. Это означает, что ковалентный вклад H_{cov} в общее СТП может составлять более 50%. Попытка оценить ковалентный вклад в СТП на ядрах железа в ферритах была предпринята в [5]. Однако анализ ковалентных эффектов в соединениях на основе ионов хрома отсутствует. Целью данной работы являлось получение аналитических выражений, определяющих вклады различных механизмов ковалентности в СТП на ядрах ферромагнитно-упорядоченных ионов хрома.

d- и s- МЕХАНИЗМЫ КОВАЛЕНТНОСТИ

Количественной мерой эффектов ковалентности является изменение плотности волновой функции s-электронов на ядре рассматриваемого иона в кристаллической решетке. Для ее расчета удобно ввести в рассмотрение два различных, достаточно независимых друг от друга, механизма формирования этого изменения: d- и s-механизмы.

- ♦ **d-механизм** связан с влиянием p-орбиталей лигандов на 3d-орбитали иона Cr^{3+} . Это влияние обусловлено переносом p-электронов лиганда в 3d-оболочку иона хрома и, перекрыванием p-орбиталей с 3d-орбиталями Cr^{3+} . Перенос электронной плотности в 3d-оболочку иона Cr^{3+} осуществляется в соответствии с принципом Паули. Допустим, что спин иона хрома направлен вниз. Перенос возможен в t_{2g} - и e_g -орбитали p-электронов со спином вверх, и только в пустые e_g -орбитали для p-электронов со спином вниз. Наполовину заполненные t_{2g} -орбитали иона Cr^{3+} участвуют в механизме перекрывания с p-орбиталями со спином вниз. При этом примесь спиновой плотности со спином вниз в e_g -орбиталях будет приводить к увеличению по абсолютной величине локального СТП на ядре, а примесь со спином вверх к его уменьшению. В свою очередь, механизм перекрывания из-за деформации 3d-электронных орбиталей со спином вниз приводит к изменению обменных взаимодействий последних с внутренними s-орбиталями, что эквивалентно уменьшению электронной плотности в 3d-оболочках со спином вниз.

- ♦ **s-механизм** обусловлен влиянием p-орбиталей ионов лигандов непосредственно на s-оболочки иона хрома. Как и в случае d-механизма, это влияние осуществляется путем переноса электронной плотности и путем перекрывания орбиталей. Перенос p-электронов возможен лишь в свободную 4s-оболочку. Внутренние s-оболочки иона хрома испытывают непосредственное влияние p-электронов из-за перекрывания орбиталей. По-видимому, в s-механизме перекрывание играет незначительную роль, так как внутренние s-оболочки со спином вверх и со спином вниз испытывают практически одинаковую деформацию.

В связи с тем, что d- и s-волновые функции иона хрома, находящегося в октаэдрической позиции шпинели, преобразуются как различные неприводимые представления точечной группы O_h , то можно считать, что дополнительные вклады в электронную плотность $\Delta n_{s,d}$ и $\Delta n_{s,s}$, обусловленные d- и s-механизмами, являются аддитивными.

$$\Delta n_s = \Delta n_{s,d} + \Delta n_{s,s} \quad (6)$$

Зная эти величины можно найти вклад H_{cov}

$$H_{cov} = \mu_1 \cdot \Delta n_{s,d} + \mu_2 \cdot \Delta n_{s,s}, \quad (7)$$

где μ_1 и μ_2 – соответствующие коэффициенты, связывающие значения примесей с локальными магнитными полями.

РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТИРУЮЩИХ ЛИГАНДНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОЙ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ЛКАО).

Для нахождения этих примесей рассмотрим кластер, в центре которого находится катион Cr^{3+} в октаэдрическом окружении анионов. Будем считать для определенности, что спины центрального катиона Cr^{3+} и ближайших к нему соседних ионов Cr^{3+} направлены вниз (рис. 1).

На рис. 1 показано расположение ионов кластера в структуре шпинели. Здесь в точке 0 и точках $\tilde{1} \div \tilde{6}$ расположены, соответственно, центральный и соседние ионы хрома. В свою очередь, в вершинах правильного октаэдра $1 \div 6$ находятся анионы. Каждый анион расположен в своей собственной системе координат, вдоль осей которой направлены соответствующие p-орбитали. В этом кластере, в отсутствии эффектов ковалентности, линейные комбинации волновых функций p-орбиталей всех шести анионов образуют соответствующие лигандные волновые орбитали χ_L по отношению к 3d- и 4s-орбиталям центрального катиона. При формировании линейных комбинаций необходимо учесть вклад каждой p-орбитали анионов в интеграл перекрывания с орбиталями центрального катиона. На рис. 2 представлены основные конфигурации орбиталей и их парные интегралы перекрывания $S_s, S_\sigma, \frac{1}{2} S_\sigma, S_\pi$ и $\sqrt{\frac{3}{2}} S_\sigma$.

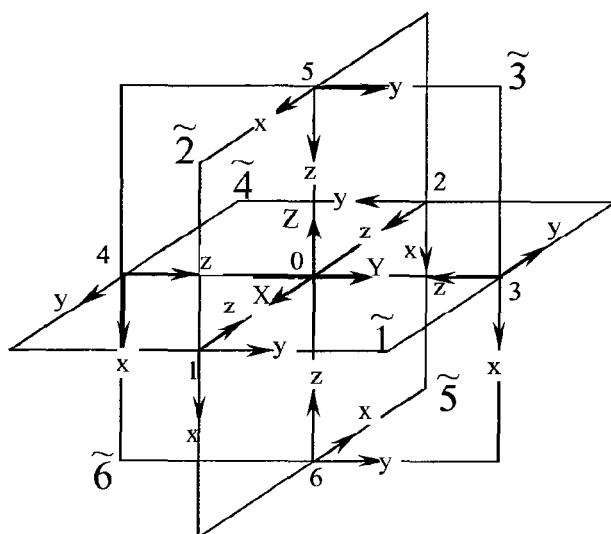


Рис. 1. Локальные координаты для центрального катиона и его лигандов в случае октаэдрического окружения

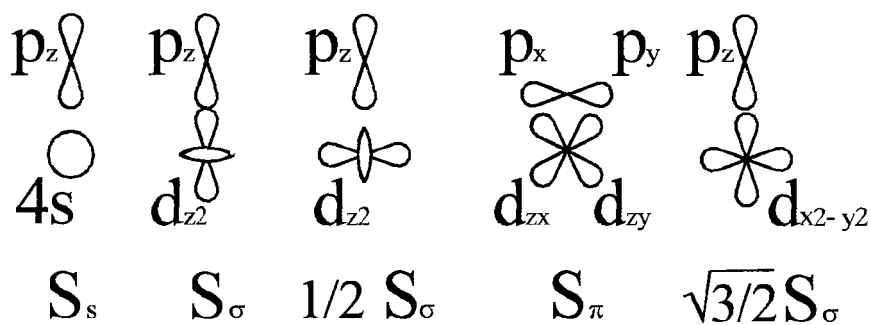


Рис.2. Основные конфигурации анионных p- и катионных 4s- и 3d-орбиталей и их парные интегралы перекрытия.

С учетом вышеизложенных факторов лигандные орбитали по отношению к орбиталям центрального катиона принимают следующий вид, см. табл. 1.

Таблица 1. Орбитали центрального катиона Cr³⁺ и его лигандов.

Орбитали центрального катиона	Орбитали лигандов
ϕ_{ns}	$\chi_{L,ns}^{\uparrow\downarrow} = (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} + p_{z6})/\sqrt{6}$
d_{z^2}	$\chi_{L,d_{z^2}}^{\uparrow\downarrow} = (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + 2p_{z5} + 2p_{z6})/\sqrt{12}$
$d_{x^2-y^2}$	$\chi_{L,d_{x^2-y^2}}^{\uparrow\downarrow} = (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4})/\sqrt{4}$
d_{xy}	$\chi_{L,xy}^{\uparrow\downarrow} = (p_{y1} + p_{y2} + p_{y3} + p_{y4})/\sqrt{4}$
d_{yz}	$\chi_{L,yz}^{\uparrow\downarrow} = (p_{x3} + p_{x4} + p_{y5} + p_{y6})/\sqrt{4}$
d_{zx}	$\chi_{L,zx}^{\uparrow\downarrow} = (p_{x1} + p_{x2} + p_{x5} + p_{x6})/\sqrt{4}$

Здесь стрелки обозначают направление спина центрального катиона.

Необходимо также учесть, что каждая р-орбиталь под действием эффектов ковалентности испытывает влияние со стороны соседних ионов хрома. Поэтому «старые» р-орбитали в лигандных функциях необходимо заменить «новыми» модифицированными Р-орбиталями.

РАСЧЕТ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Р-ОРБИТАЛЕЙ.

- ♦ **P_z[↑]-орбиталь.** Из всех 10-ти \tilde{d} -орбиталей соседних ионов хрома отличные от нуля интегралы перекрытия с р_z-орбиталью будут давать только $\tilde{d}_{\pi 1}$ и $\tilde{d}_{\pi 2}$ (см. рис. 3). Нормированную функцию P_z[↑]-орбитали аниона можно записать в виде:

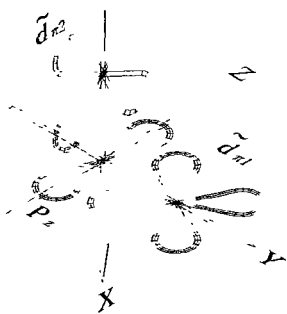


Рис. 3 Формирование р_z-орбитали

$$P_z^{\uparrow} = N_z^{\uparrow} \{ p_z + \tilde{B}_z^{\uparrow} \tilde{D}_z^{\uparrow} \} \quad (8)$$

Здесь N_z^{\uparrow} - нормировочный коэффициент; p_z - волновая функция р-орбитали изолированного аниона со спином вверх; \tilde{B}_z^{\uparrow} - групповой интеграл переноса электронной плотности со спином вверх из р_z-орбитали в $\tilde{d}_{\pi 1}$ - и $\tilde{d}_{\pi 2}$ -орбитали хрома; \tilde{D}_z^{\uparrow} -

линейная комбинация $\tilde{d}_{\pi 1}$ - и $\tilde{d}_{\pi 2}$ -орбиталей соседних ионов хрома по отношению к р_z-орбитали аниона.

Так как $\tilde{d}_{\pi 1}$ и $\tilde{d}_{\pi 2}$ дают одинаковое перекрытие с р_z-орбиталью, то:

$$\tilde{D}_z^\uparrow = (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2}) / \sqrt{2}, \quad N_z^\uparrow = (1 + 2\tilde{B}_z^\uparrow \tilde{S}_z^\uparrow + \tilde{B}_z^{\uparrow 2})^{-1/2}. \quad (9)$$

Парный интеграл перекрывания $s_\pi = \langle p_z | \tilde{d}_\pi \rangle$, и переноса $b_\pi = \langle p_z | h | d_\pi \rangle / \Delta E$. Тогда групповые интегралы перекрывания \tilde{S}_z^\uparrow и переноса \tilde{B}_z^\uparrow будут иметь вид:

$$\tilde{S}_z^\uparrow = \langle p_z | \tilde{D}_z^\uparrow \rangle = \sqrt{2} \cdot s_\pi, \quad \tilde{B}_z^\uparrow = \sqrt{2} \cdot b_\pi. \quad (10)$$

Подставляя (9, 10) в (8) окончательно получаем вид модифицированной орбитали:

$$P_z^\uparrow = [p_z + b_\pi (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2})] (1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2)^{-1/2}. \quad (11)$$

♦ **P_z^\downarrow -орбиталь.** Так как $\tilde{d}_{\pi 1}$ - и $\tilde{d}_{\pi 2}$ -орбитали хрома со спином вниз заняты, то в результате перекрывания с p_z -орбиталью аниона происходит деформация (ущемление) p_z -орбитали. В связи с этим нормированную функцию P_z^\downarrow -орбитали аниона можно записать в виде:

$$P_z^\downarrow = N_z^\downarrow \{p_z - \tilde{S}_z^\downarrow \tilde{D}_z^\downarrow\}.$$

Здесь, так же как и в случае с P_z^\uparrow -орбиталью:

$$\tilde{D}_z^\downarrow = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2}), \quad \tilde{S}_z^\downarrow = \langle p_z | \tilde{D}_z^\downarrow \rangle = \sqrt{2} \cdot s_\pi.$$

В соответствии с условием нормировки для P_z^\downarrow , $N_z^\downarrow = (1 - \tilde{S}_z^{\downarrow 2})^{-1/2}$, следовательно:

$$P_z^\downarrow = [p_z - s_\pi (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2})] (1 - 2s_\pi^2)^{-1/2}. \quad (12)$$

♦ **$P_x^{\uparrow\downarrow}$ -орбитали.** Нормированную функцию $P_x^{\uparrow\downarrow}$ -орбитали аниона можно записать в виде:

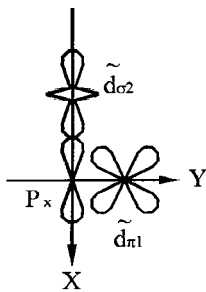


Рис. 4 Формирование P_x -орбитали

$$P_x^{\uparrow\downarrow} = N_x^{\uparrow\downarrow} \{p_x + \tilde{B}_x^{\uparrow\downarrow} \tilde{D}_x^{\uparrow\downarrow}\}. \quad (13)$$

Здесь $N_x^{\uparrow\downarrow}$ - нормировочный коэффициент равный

$$N_x^{\uparrow\downarrow} = (1 + 2\tilde{B}_x^{\uparrow\downarrow} \tilde{S}_x^{\uparrow\downarrow} + \tilde{B}_x^{\uparrow\downarrow 2})^{-1/2}.$$

Отличные от нуля интегралы перекрывания с p_x -орбиталью из всех d-орбиталей центрального катиона будут давать только $\tilde{d}_{\pi 1}$ и $\tilde{d}_{\sigma 2}$ (см. рис. 4).

Как видно из рисунка с p_x -орбиталью перекрываются d-орбитали соседних катионов с разными парными интегралами перекрывания s_π и s_σ . Поэтому линейная комбинация

ция $\tilde{d}_{\pi 1}$ и $\tilde{d}_{\sigma 2}$ орбиталей по отношению к p_x -орбитали будет иметь вид:

$$\tilde{D}_x^\uparrow = (s_\pi \tilde{d}_{\pi 1} + s_\sigma \tilde{d}_{\sigma 2})(s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}$$

В таком случае групповые интегралы перекрывания и переноса будут равны:

$$\tilde{S}_x^\uparrow = \langle p_x | \tilde{D}_x^\uparrow \rangle = \sqrt{s_\pi^2 + s_\sigma^2}, \quad \tilde{B}_x^\uparrow = (s_\pi b_\pi + b_\sigma s_\sigma)(s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2} \quad (14)$$

После подстановки равенства (14) в (13) получим:

$$P_x^\uparrow = \left[p_x + \frac{(b_\pi s_\pi + b_\sigma s_\sigma)(s_\pi \tilde{d}_{\pi 1} + s_\sigma \tilde{d}_{\sigma 2})}{s_\pi^2 + s_\sigma^2} \right] \left[1 + 2(b_\pi s_\pi + b_\sigma s_\sigma) + \frac{(b_\pi s_\pi + b_\sigma s_\sigma)^2}{s_\pi^2 + s_\sigma^2} \right]^{-1/2} \quad (15)$$

В свою очередь, для нормированной функции P_x^\downarrow орбитали аниона можно записать:

$$P_x^\downarrow = N_x^\downarrow \left\{ p_x - \tilde{S}_{x\pi} \tilde{D}_{x\pi} + \tilde{B}_{x\sigma}^\downarrow \tilde{D}_{x\sigma} \right\}, \quad N_x^\downarrow = \left(1 - 2\tilde{S}_{x\pi}^2 + 2\tilde{B}_{x\sigma}^\downarrow \tilde{S}_{x\sigma} + \tilde{B}_{x\sigma}^{\downarrow 2} \right)^{-1/2},$$

После подстановки в (15) выражений:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_x &= \tilde{D}_{x\pi} + \tilde{D}_{x\sigma}, \quad \tilde{D}_{x\pi} = s_\pi \tilde{d}_{\pi 1} (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{1/2}, \quad \tilde{D}_{x\sigma} = s_\sigma \tilde{d}_{\sigma 2} (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}, \\ \tilde{S}_{x\pi} &= s_\pi^2 (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}, \quad \tilde{S}_{x\sigma} = s_\sigma^2 (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2} \quad \text{и} \quad \tilde{B}_{x\sigma}^\downarrow = b_\sigma s_\sigma (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}, \end{aligned}$$

имеем:

$$P_x^\downarrow = \left[p_x - \frac{s_\pi^3 \tilde{d}_{\pi 1} - b_\sigma s_\sigma^2 \tilde{d}_{\sigma 2}}{s_\pi^2 + s_\sigma^2} \right] \left[1 + \frac{2b_\sigma s_\sigma^3 + b_\sigma^2 s_\sigma^2 - s_\sigma^4}{s_\pi^2 - s_\sigma^2} \right]^{-1/2} \quad (16)$$

Геометрия расположения орбиталей p_x и p_y по отношению к \tilde{d}_π - и \tilde{d}_σ -орбиталям отличается только тем, что \tilde{d}_π - и \tilde{d}_σ -орбитали меняются местами, поэтому

$$P_y^\uparrow = P_x^\uparrow \quad \text{и} \quad P_y^\downarrow = P_x^\downarrow \quad (17)$$

ВКЛАД В СПИНОВУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ d-МЕХАНИЗМОМ

Влияние лигандных функций на 3d-орбитали центрального катиона Cr^{3+} проявляется в том, что перенос электронной плотности в e_g -орбитали со спином вниз приводит к увеличению по абсолютной величине локального СТП на ядре Cr^{3+} . Это означает, что этот механизм дает положительный вклад в спиновую электронную плотность в 3d-орбитали. В то же время механизм переноса в 3d-орбитали центрального катиона электронной плотности со спином вверх и механизм перекрывания лигандных орбиталей с t_{2g} -орбиталями со спином вниз будут давать отрицательные вклады в рассматриваемую величину, так как эти механизмы приводят к уменьшению абсолютной величины СТП. Все перечисленные механизмы приводят к появлению «новых» модифицированных 3D-орбиталей. Они могут быть выражены через линейные комбинации с соответствующими константами нормировки N «старых» d-орбиталей и членов, содержащих групповые интегралы перекрывания S и переноса B с модифицированными лигандными орбиталями χ . С учетом этих ме-

ханизмов для суммарной спиновой электронной плотности в d-механизме можно записать:

$$\Delta n_{s,3d} = \left(N_{z^2}^\downarrow B_{z^2}^\downarrow\right)^2 + \left(N_{x^2-y^2}^\downarrow B_{x^2-y^2}^\downarrow\right)^2 - \left(N_{z^2}^\uparrow B_{z^2}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{x^2-y^2}^\uparrow B_{x^2-y^2}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{xy}^\uparrow B_{xy}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{yz}^\uparrow B_{yz}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{zx}^\uparrow B_{zx}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{xy}^\downarrow S_{xy}^\downarrow\right)^2 - \left(N_{yz}^\downarrow S_{yz}^\downarrow\right)^2 - \left(N_{zx}^\downarrow S_{zx}^\downarrow\right)^2 \quad (18)$$

Для нахождения всех величин входящих в формулу (18) необходимо найти вид для соответствующих модифицированных 3D-орбиталей.

♦ $D_{z^2}^{\uparrow\downarrow}$ - и $D_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}$ -орбитали. Модифицированная $D_{z^2}^\uparrow$ орбиталь будет иметь вид:

$$D_{z^2}^\uparrow = N_{z^2}^\uparrow \left\{ d_{z^2} + B_{z^2}^\uparrow \chi_{L,z^2}^\uparrow \right\}, \quad (19)$$

где $N_{z^2}^\uparrow = \left(1 + 2B_{z^2}^\uparrow S_{z^2}^\uparrow + B_{z^2}^{\uparrow 2}\right)^{-1/2}$.

Групповые интегралы и константа нормировки определяются выражениями.

$$S_{z^2}^\uparrow = \left\langle d_{z^2} \left| \chi_{L,z^2}^\uparrow \right. \right\rangle = \sqrt{3} \cdot s_\sigma \left(1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2\right)^{-1/2}, \quad B_{z^2}^\uparrow = \sqrt{3} \cdot b_\sigma \left(1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2\right)^{-1/2} \quad (20)$$

$$N_{z^2}^\uparrow = \left(1 + \frac{6b_\sigma s_\sigma + 3b_\sigma^2}{1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2}\right)^{-1/2}. \quad (21)$$

Аналогичные расчеты для $D_{z^2}^\downarrow$ дают

$$D_{z^2}^\downarrow = N_{z^2}^\downarrow \left\{ d_{z^2} + B_{z^2}^\downarrow \chi_{L,z^2}^\downarrow \right\}, \quad (22)$$

где

$$N_{z^2}^\downarrow = \left(1 + 2B_{z^2}^\downarrow S_{z^2}^\downarrow + B_{z^2}^{\downarrow 2}\right)^{-1/2}, \quad S_{z^2}^\downarrow = \left\langle d_{z^2} \left| \chi_{L,z^2}^\downarrow \right. \right\rangle = \sqrt{3} \cdot s_\sigma \left(1 - 2s_\pi^2\right)^{-1/2}, \\ B_{z^2}^\downarrow = \sqrt{3} \cdot b_\sigma \left(1 - 2s_\pi^2\right)^{-1/2} \quad \text{и} \quad N_{z^2}^\downarrow = \left(1 + \frac{6b_\sigma s_\sigma + 3b_\sigma^2}{1 - 2s_\pi^2}\right)^{-1/2}. \quad (23)$$

Эффекты ковалентности для $D_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}$ - и $D_{z^2}^{\uparrow\downarrow}$ -орбиталей идентичны поэтому

$$S_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} = \left\langle d_{x^2-y^2} \left| \chi_{L,x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} \right. \right\rangle = S_{z^2}^{\uparrow\downarrow}, \quad B_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} = B_{z^2}^{\uparrow\downarrow}, \quad N_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} = N_{z^2}^{\uparrow\downarrow}. \quad (24)$$

♦ $D_{xy}^{\uparrow\downarrow}$ -, $D_{yz}^{\uparrow\downarrow}$ - и $D_{zx}^{\uparrow\downarrow}$ -орбитали. Аналогичные выкладки для D_{xy}^\uparrow орбитали дают:

$$D_{xy}^\uparrow = N_{xy}^\uparrow \left\{ d_{xy} + B_{xy}^\uparrow \chi_{L,xy}^\uparrow \right\}, \quad (25)$$

где $N_{xy}^\uparrow = \left(1 + 2B_{xy}^\uparrow S_{xy}^\uparrow + B_{xy}^{\uparrow 2}\right)^{-1/2}$.

Групповые интегралы и константа нормировки даются выражениями:

$$\begin{aligned}
 S_{xy}^{\uparrow} &= \langle d_{xy} | \chi_{L,xy}^{\uparrow} \rangle = 2s_{\pi} \left[1 + 2 \cdot (b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + \frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} \right]^{-1/2}, \\
 B_{xy}^{\uparrow} &= 2b_{\pi} \left[1 + 2 \cdot (b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + \frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} \right]^{-1/2}, \\
 N_{xy}^{\uparrow} &= \left(1 + \frac{8b_{\pi}s_{\pi} + 4b_{\pi}^2}{1 + 2 \cdot (b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + \frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2}} \right)^{-1/2}.
 \end{aligned} \tag{26}$$

Эти же величины для D_{xy}^{\downarrow} -орбитали:

$$D_{xy}^{\downarrow} = N_{xy}^{\downarrow} \{ d_{xy} - S_{xy}^{\downarrow} \chi_{L,xy}^{\downarrow} \}, \tag{27}$$

где

$$N_{xy}^{\downarrow} = (1 - S_{xy}^{\downarrow 2})^{-1/2}, \quad S_{xy}^{\downarrow} = \langle d_{xy} | \chi_{L,xy}^{\downarrow} \rangle = 2s_{\pi} \left(1 + \frac{2b_{\sigma}s_{\sigma}^3 + b_{\sigma}^2s_{\sigma}^2 - s_{\pi}^4}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} \right)^{-1/2}$$

и

$$N_{xy}^{\downarrow} = \left(1 - \frac{4s_{\pi}^2}{1 + \frac{2b_{\sigma}s_{\sigma}^3 + b_{\sigma}^2s_{\sigma}^2 - s_{\pi}^4}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2}} \right)^{-1/2}. \tag{28}$$

Учитывая, что симметрия по отношению к d_{yz} - и d_{zx} -орбиталей такая же, как и по отношению d_{xy} , имеем:

$$S_{yz}^{\uparrow} = S_{zx}^{\uparrow} = S_{xy}^{\uparrow}, \quad B_{yz}^{\uparrow} = B_{zx}^{\uparrow} = B_{xy}^{\uparrow}, \quad N_{yz}^{\uparrow} = N_{zx}^{\uparrow} = N_{xy}^{\uparrow}. \tag{29}$$

$$S_{yz}^{\downarrow} = S_{zx}^{\downarrow} = S_{xy}^{\downarrow}, \quad N_{yz}^{\downarrow} = N_{zx}^{\downarrow} = N_{xy}^{\downarrow}. \tag{30}$$

Как следует из формул (18) и (19 – 30) вклад в спиновую электронную плотность, обусловленный d-механизмом будет равен:

$$\Delta n_{s,3d} = 2 \cdot \left[(N_{z^2}^{\downarrow} B_{z^2}^{\downarrow})^2 - (N_{z^2}^{\uparrow} B_{z^2}^{\uparrow})^2 \right] - 3 \cdot \left[(N_{xy}^{\uparrow} B_{xy}^{\uparrow})^2 - (N_{xy}^{\downarrow} S_{xy}^{\downarrow})^2 \right]. \tag{31}$$

Подставив в (31) константы нормировки и групповые интегралы, получим:

$$\Delta n_{s,3d} = 6 \cdot \left[\frac{b_{\sigma}^2}{3b_{\sigma}^2 + 6b_{\sigma}s_{\sigma} - 2s_{\pi}^2 + 1} - \frac{b_{\sigma}^2}{2b_{\pi}^2 + 3b_{\sigma}^2 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 6b_{\sigma}s_{\sigma}} - \frac{2b_{\pi}^2}{\frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} + 4b_{\pi}^2 + 2 \cdot (5b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + 1} - \frac{12s_{\pi}^2(s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2)}{b_{\sigma}^2s_{\sigma}^2 + 2b_{\sigma}s_{\sigma}^3 - s_{\pi}^4 + s_{\sigma}^2 - 3s_{\pi}^2} \right] \quad (32)$$

ВКЛАД В СПИНОВУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ s-МЕХАНИЗМОМ

Спиновая электронная плотность, обусловленная s-механизмом определяется разностью вкладов при переносе электронной плотности со спином вверх и вниз из модифицированной лигандной орбитали в 4s-орбиталь центрального катиона:

$$\Delta n_{s,4s} = (N_{4s}^{\uparrow} B_{4s}^{\uparrow})^2 - (N_{4s}^{\downarrow} B_{4s}^{\downarrow})^2 \quad (33)$$

Расчеты для модифицированных лигандных орбиталей по отношению к 4s-орбитали центрального катиона с учетом ковалентности дают

$$\Phi_{4s}^{\uparrow} = N_{4s}^{\uparrow} \{ \phi_{4s} + B_{4s}^{\uparrow} \chi_{L,4s}^{\uparrow} \}, \quad N_{4s}^{\uparrow} = (1 + 2B_{4s}^{\uparrow} S_{4s}^{\uparrow} + B_{4s}^{\uparrow 2})^{-1/2}$$

где

$$S_{4s}^{\uparrow} = \langle \phi_{4s} | \chi_{L,4s}^{\uparrow} \rangle = \sqrt{6} \cdot s_{4s} (1 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 2b_{\pi}^2)^{-1/2}, \quad B_{4s}^{\uparrow} = \sqrt{6} \cdot b_{4s} (1 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 2b_{\pi}^2)^{-1/2} \quad (34)$$

$$N_{4s}^{\uparrow} = \left(1 + \frac{12b_{4s}s_{4s} + 6b_{4s}^2}{1 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 2b_{\pi}^2} \right)^{-1/2} \quad (35)$$

Аналогично для Φ_{4s}^{\downarrow} -орбитали запишем

$$\Phi_{4s}^{\downarrow} = N_{4s}^{\downarrow} \{ \phi_{4s} + B_{4s}^{\downarrow} \chi_{L,4s}^{\downarrow} \}, \quad N_{4s}^{\downarrow} = (1 + 2B_{4s}^{\downarrow} S_{4s}^{\downarrow} + B_{4s}^{\downarrow 2})^{-1/2}$$

где

$$S_{4s}^{\downarrow} = \langle \phi_{4s} | \chi_{L,4s}^{\downarrow} \rangle = \sqrt{6} \cdot s_{4s} (1 - 2s_{\pi}^2)^{-1/2}, \quad B_{4s}^{\downarrow} = \sqrt{6} \cdot b_{4s} (1 - 2s_{\pi}^2)^{-1/2} \quad (36)$$

$$N_{4s}^{\downarrow} = \left(1 + \frac{12b_{4s}s_{4s} + 6b_{4s}^2}{1 - 2s_{\pi}^2} \right)^{-1/2} \quad (37)$$

Подстановка равенств (34 – 37) в (33) позволяет получить аналитическое выражение обусловленное s-механизмом вклада в спиновую электронную плотность.

$$\Delta n_{s,4s} = 6b_{4s}^2 \left(\frac{1}{2(b_{\pi}^2 + 3b_{4s}^2) + 4(b_{\pi}s_{\pi} + 3b_{4s}s_{4s}) + 1} - \frac{1}{6b_{4s}^2 + 12b_{4s}s_{4s} - 2s_{\pi}^2 + 1} \right) \quad (38)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые были рассмотрены эффекты ковалентности, возникающие при косвенных сверхобменных взаимодействиях соседних катионов хрома, находящихся в октаэдрическом окружении лигандов. Получены аналитические выражения для нахождения изменений электронных плотностей и вклада N_{cov} в СТП. Для получения численных значений указанных величин необходимо знание шести парных интегралов $s_{\pi}, s_{\sigma}, s_{4s}, b_{\pi}, b_{\sigma}$ и b_{4s} , а также двух коэффициентов μ_1 и μ_2 . Для халькогенидных шпинелей $\mu_1 = 134$ кЭ/е и $\mu_2 = 524$ кЭ/е. Величины парных интегралов перекрывания зависят от расстояния между ионами, и могут быть достаточно просто вычислены по известным радиальным зависимостям волновых функций перекрывающихся орбиталей. Однако результат вычислений может оказаться не вполне определенным из-за трудностей, связанных с вычислениями интегралов переноса. Согласно [4] требуемая однозначность достигается, например, в рамках предположения о пропорциональности интегралов переноса соответствующим интегралам перекрывания. Константы пропорциональности, необходимые для пересчета одних величин в другие, могут быть найдены на основании сопоставления результатов вычислений поля ΔH с экспериментальными значениями суммарного СТП на ядре хрома.

Список литературы

1. Ватсон Р., Фримен А. Хартри-фоковская теория электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий в атомах и магнитных соединениях. – В кн. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. с. 62 – 102.
2. Sawatzky G. A. Woude F. van der. Covalency effects in hyperfine interactions. J. Phys. Colloq., 1974, v. 35, p. 47 – 60.
3. Boekema C., Woude F., van der, Sawatzky G. A. Covalency effects and hyperfine interactions in the rare earth orthoferrites. – Int. J. Magn., 1972, v. 3, p. 341 – 348.
4. Sawatzky G. A. Boekema C., Woude F. van der. Covalency effects in iron compounds. – Proc. Conf. on Mössbauer Spectrometry. V. I. Dresden: 1971, p. 238 – 252.
5. Николаев В. И., Русаков В. С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М. И-во МГУ 1985.
6. Berger F. B. Systematics of the hyperfine interaction in the chromium spinels. // PhysRev. 1969, v. 179, №2, p. 272-274.

Анотація

Бержанський В.Н., Сорокін Ю.В. Ефекти ковалентності та електрон-ядерної взаємодії в халькогенідних шпінелях хрому//

Методом ЛКАО отримано аналітичні вирази для ковалентних внесків до електрон-ядерної взаємодії в ферромагнітних халькогенідних шпінелях на основі хрому.

Ключові слова: ефекти ковалентності, надобмінне взаємодія, хром

Summary

Berzhansky V.N. and Sorokin Yu.V. Covalency effects and electron-nuclear interactions in the chromium chalcogenide spinels // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1.

Using the LCAO method, we have obtained the expressions describing covalent contributions in the electron-nuclear interactions in the chromium-based ferromagnetic chalcogenide spinels.

Keywords: covalency effects, hyperfine interactions, chromium