

УДК 539.143.43 : 537.611.45

© 1990

ЯМР ^{19}F В СЛАБОМ ФЕРРОМАГНЕТИКЕ FeF_3 И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ВЕКТОРА ДЗЯЛОШИНСКОГО

А. С. Москвин

В рамках теории наведенных сверхтонких взаимодействий с учетом кристаллической и магнитной структуры рассчитаны частоты ЯМР ядер ^{19}F в легкоплоскостном слабом ферромагнетике FeF_3 . Показано, что величины частоты ЯМР ^{19}F зависят от взаимной ориентации векторов ферро- и антиферромагнетизма в базисной плоскости FeF_3 , другими словами от знака вектора Дзялошинского. Сравнение расчетных значений частот ЯМР ^{19}F и их поведения во внешнем магнитном поле с результатами экспериментального исследования ЯМР поликристаллических образцов FeF_3 впервые позволило сделать однозначный вывод о знаке вектора Дзялошинского для связи катион—анион—катион на примере $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^{-}-\text{Fe}^{3+}$. Получены значения параметров переноса спиновой плотности $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^{-}$, хорошо согласующиеся с данными других авторов, полученными методами ЭПР и ДЭЯР.

Локальное поле на ядре немагнитного аниона F^{-} , индуцированное соседним магнитным ионом S -типа (Fe^{3+} , Mn^{2+} , ...) можно представить как

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{\gamma_n} \mathbf{A}S \quad (1)$$

(γ_n — гиромангнитное отношение, $\gamma_n = 4.011$ МГц/кЭ, S — спин магнитного иона), где тензор наведенных сверхтонких взаимодействий (СТВ) \hat{A} включает два основных вклада [1]: 1) изотропный контактный с $A_{ij} = A_s \delta_{ij}$

$$A_s = \frac{f_s}{2S} A_s^{(0)}, \quad A_s^{(0)} = \frac{16}{3} \pi \beta \gamma_n |\varphi_{2s}(0)|^2, \quad (2)$$

2) анизотропный

$$A_{ij} = A_p (3n_i n_j - \delta_{ij}), \quad (3)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор в направлении связи ядро—магнитный ион; параметр A_p включает ковалентный и дипольный вклады

$$A_p = A_p^{\text{ков}} + A_d, \quad (4)$$

$$A_p^{\text{ков}} = \frac{(f_s - f_\pi)}{2S} A_p^{(0)}, \quad A_p^{(0)} = \frac{4}{5} \beta \gamma_n \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p}, \quad A_d = \frac{g_s \beta \gamma_n}{R^3}. \quad (5)$$

В формулах (2), (5) f_s, σ, π — параметры переноса спиновой плотности магнитный ион—анион по соответствующей s -, σ -, π -связи; $|\varphi_{2s}(0)|^2$ — плотность вероятности обнаружения $2s$ -электрона аниона на ядре; $\langle 1/r^3 \rangle_{2p}$ — радиальное среднее.

Наведенные СТВ для ядер ^{19}F довольно широко исследованы методами ЯМР, ЭПР и ДЭЯР [1]. Для ядер ^{19}F характерны большие значения $A_s^{(0)}$ и $A_p^{(0)}$: $A_s^{(0)} = 4.54 \cdot 10^4$, $A_p^{(0)} = 1.28 \cdot 10^3$ МГц [1], что вместе со 100%-ным содержанием изотопа ^{19}F , малой величиной ядерного спина $I = 1/2$ и большой величиной гиромангнитного отношения делает изучение наведенных СТВ достаточно простым и доступным.

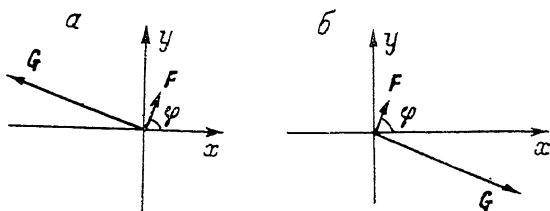
Ниже мы рассмотрим особенности ЯМР ^{19}F в ромбоэдрическом слабом ферромагнетике FeF_3 и покажем, что его изучение, кроме информации о наведенных СТВ $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$, дает уникальную возможность исследования фундаментального вопроса о знаке вектора Дзялошинского.

1. Наведенные СТВ $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ и спектр ЯМР ^{19}F в FeF_3

Ионы F^- в элементарной ячейке FeF_3 занимают шесть позиций [2]. В тригональном базисе — это — $-(x, 1/2 - x, 1/4)$, $\pm(1/2 - x, 1/4, x)$, $\pm(1/4, x, 1/2 - x)$, что соответствует позициям 1) $\pm(3p(x - 1/4), \sqrt{3}p(1/4 - x), c/4)$, 2) $-(3p(1/4 - x), \sqrt{3}p(1/4 - x), c/4)$, 3) $\pm(0, 2\sqrt{3}p(x - 1/4), c/4)$. в ортогональном базисе, выбранном так, чтобы ось z была направлена вдоль C_3 , а ось x — вдоль оси второго порядка. Каждый ион F^- окружен двумя ионами Fe^{3+} из различных магнитных подрешеток.

Рис. 1. Возможные варианты взаимной ориентации векторов ферромагнетизма \mathbf{F} и антиферромагнетизма \mathbf{G} в базисной плоскости FeF_3 .

Указаны соответствующие им знаки скалярного параметра $d(\theta)$ — знаки вектора Дзялошинского.



Для характеристики магнитной структуры FeF_3 введем базисные векторы ферромагнетизма \mathbf{F} и антиферромагнетизма \mathbf{G}

$$2S\mathbf{F} = S_1 + S_2, \quad 2S\mathbf{G} = S_1 - S_2, \quad \mathbf{F}^2 + \mathbf{G}^2 = 1, \quad (6)$$

где ионы Fe_1^{3+} и Fe_2^{3+} занимают позиции типа $(1/2, 1/2, 1/2)$ и $(0, 0, 0)$ соответственно.¹ FeF_3 является легкоплоскостным слабым ферромагнетиком, для которого векторы \mathbf{F} и \mathbf{G} лежат в базисной плоскости (111) , причем $\mathbf{F} \perp \mathbf{G}$.

При выбранной в (6) нормировке величина F численно равна углу скоса магнитных подрешеток, который можно найти, используя известные для FeF_3 значения поля Дзялошинского $H_D = 48.8$ кЭ и обменного поля $H_E = 4.4 \cdot 10^3$ кЭ [3]

$$F = H_D / 2H_E \approx 5.5 \cdot 10^{-3}. \quad (7)$$

Два возможных варианта взаимной ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} в базисной плоскости представлены на рис. 1, а, б; ниже будем называть их условно «левой» и «правой» соответственно. Вопрос о том, какой из вариантов реализуется в действительности, однозначно связан с вопросом о знаке вектора Дзялошинского.

Расчет локального поля на ядрах ^{19}F не представляет принципиальных трудностей. Вклад изотропных и анизотропных наведенных СТВ при этом удобно представить в виде

$$H(\text{iso}) = -\frac{2S}{\gamma_n} A_s \mathbf{F} = a_F \mathbf{F}, \quad H(\text{aniso}) = \hat{a} \mathbf{G}, \quad \hat{a} = -\frac{2S}{\gamma_n} (A(1) - A(2)). \quad (8)$$

Параметры A_s и A_p , необходимые для расчета константы a_F и тензора анизотропии локального поля \hat{a} , т. е. для расчета «ферро- и антиферромагнитного» вкладов в H , можно взять из литературных данных для пары $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$. Так, для $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{3+}$ ($R_{\text{MgF}} = 1.987 \text{ \AA}$) [4] $A_s = +72$, $A_p = +18$ МГц. Более близкая к FeF_3 ситуация имеет место в перовските K_2NaFeF_6 ($R_{\text{FeF}} = 1.91 \text{ \AA}$). По данным [5], в $\text{K}_2\text{NaAlF}_6 : \text{Fe}^{3+}$ $A_s = +70.17$, $A_p = +20.34$ МГц.

¹Естественно, что перенумерация подрешеток ионов Fe^{3+} приводит к смене знака вектора \mathbf{G} .

Таким образом, ожидаемое для FeF_3 значение $|a_F|$ составляет $|a_F| \sim 350 \div 360$ МГц ($a_F < 0$) и $H(\text{iso}) \approx 2$ МГц (≈ 0.5 кЭ).

Расчет вклада анизотропных наведенных СТВ в тензор анизотропии локального поля \hat{a} проведем в приближении ближайших соседей.² Расчетные значения компонент тензора \hat{a} для различных ядер ^{19}F приведены в таблице. Учитывая, что для пар $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ $A_p \approx 20$ МГц [4, 5], мы видим, что анизотропный вклад в локальное поле существенно превышает изотропный.

Значения компонент тензора анизотропии локального поля на ядрах ^{19}F в позициях 1, 2, 3 в FeF_3

a_{ij}	$^{19}\text{F}_1$	$^{19}\text{F}_2$	$^{19}\text{F}_3$
a_{xx}	0	$\frac{45p^2}{l^2} \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= 2.53 A_p$	$-\frac{45p^2}{l^2} \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= -2.53 A_p$
a_{yy}	0	$-\frac{45p^2}{l^2} \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= -2.53 A_p$	$\frac{45p^2}{l^2} \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p = 2.53 A_p$
a_{zz}	0	0	0
a_{xy}	$\frac{30\sqrt{3}}{l^2} p^2 \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= 2.92 A_p$	$-\frac{15\sqrt{3}}{l^2} p^2 \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= -1.46 A_p$	$-\frac{15\sqrt{3}}{l^2} p^2 \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= -1.46 A_p$
a_{xz}	0	$\frac{15pc}{4l^2} \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= 1.89 A_p$	$-\frac{15pc}{4l^2} \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= -1.89 A_p$
a_{yz}	$-\frac{5\sqrt{3}}{2l^2} pc \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= 2.18 A_p$	$\frac{5\sqrt{3}}{4l^2} pc \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= 1.09 A_p$	$\frac{5\sqrt{3}}{4l^2} pc \left(x + \frac{1}{4}\right) A_p =$ $= 1.09 A_p$

$$a = 5.333 \text{ \AA}, \alpha = 57.72^\circ, c = 13.284 \text{ \AA}, p = (a/\sqrt{3}) \sin \alpha = 1.486 \text{ \AA}, l = 1.914 \text{ \AA}, x = -0.157 [^\circ].$$

В отсутствие внешнего магнитного поля выражения для частот ЯМР ядер ^{19}F в позициях 1, 2, 3 можно представить соответственно как

$$\begin{aligned} \nu^2 &= \gamma_n^2 [(\hat{a}\mathbf{G})^2 + (a_F\mathbf{F})^2 + 2a_F\mathbf{F}\hat{a}\mathbf{G}] = \\ &= \gamma_n^2 (a_{xy}^2 + a_F^2 F^2 \pm 2a_F a_{xy} F) + \gamma_n^2 (a_{yz}^2 \mp 4a_F a_{yz} F) \begin{cases} \cos^2 \varphi, \\ \cos^2 (\varphi + 60^\circ), \\ \cos^2 (\varphi - 60^\circ), \end{cases} \quad (9) \end{aligned}$$

где компоненты a_{xy} , a_{yz} берутся для ядра ^{19}F в позиции 1; φ — угол ориентации вектора \mathbf{F} в базисной плоскости. Особо отметим зависимость частот ЯМР от взаимной ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} : верхние знаки в (9) соответствуют «правой» ориентации \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 1, б), нижние — «левой» (рис. 1, а).

Формулами (9) и данными таблицы частоты ЯМР ^{19}F в FeF_3 однозначно связываются с параметрами кристаллической (p , c , x , l) [2, 6] и магнитной (F , φ , \pm) структуры.

Для минимальной и максимальной частот ЯМР имеем

$$\nu_{\min}^\pm = \gamma_n [a_{xy}^2 + a_F^2 F^2 \pm 2a_F a_{xy} F]^{1/2}, \quad \nu_{\max}^\pm = \gamma_n [a_{yz}^2 + a_{yz}^2 + a_F^2 F^2 \mp 2a_F a_{yz} F]^{1/2}. \quad (10)$$

² Численный расчет магнитодипольного вклада в наведенные СТВ $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ показывает, что с точностью порядка 1% он обусловлен ближайшими к ^{19}F ионами железа.

С учетом малости вклада изотропных СТВ, знаков a_F и a_{xy} это дает

$$\nu_{\min}^{\pm} \approx \gamma_n (|a_{xy}| \mp |a_F F|) = 2.92 A_p \mp |a_F F|,$$

$$\nu_{\max}^{\pm} \approx \gamma_n \left([a_{xy}^2 + a_{yz}^2]^{1/2} \pm \frac{|a_{xy}|}{[a_{xy}^2 + a_{yz}^2]^{1/2}} |a_F F| \right) = 3.65 A_p \pm 0.8 |a_F F|. \quad (11)$$

Таким образом,

$$(\nu_{\max} - \nu_{\min})^{\pm} = 0.68 A_p \pm 1.8 |a_F F|. \quad (12)$$

Используя значения A_s и A_p , характерные для связей $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ [5], найдем

$$\nu_{\min}^{+} = 57.6, \quad \nu_{\max}^{+} = 75.7, \quad (\nu_{\max} - \nu_{\min})^{+} = 18.1 \text{ МГц} \quad (13)$$

при «правой» ориентации \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 1, б) и

$$\nu_{\min}^{-} = 61.4, \quad \nu_{\max}^{-} = 72.7, \quad (\nu_{\max} - \nu_{\min})^{-} = 11.3 \text{ МГц} \quad (14)$$

при «левой» ориентации \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 1, а).

Спектр ЯМР ^{19}F , характерный для монокристаллических образцов FeF_3 , представлен на рис. 2.

Для поликристаллов FeF_3 ситуация усложняется. Спектр ЯМР будет представлять собой широкую полосу с предельными частотами ν_{\min} и ν_{\max} . В приближении равновероятного распределения всевозможных значений угла φ ориентации вектора ферромагнетизма вид спектра не зависит от текстуры образца. В модели «δ-образной формы линии» [7] он представлен на рис. 3, а.

К сожалению, в литературе имеются данные исследования ЯМР ^{19}F только в поликристаллических образцах FeF_3 [8, 9]. В отсутствие внешнего магнитного поля спектр представляет довольно широкую несим-

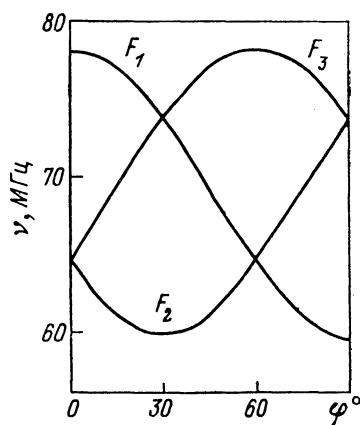


Рис. 2. Расчетные значения частот ЯМР для различных позиций ядер ^{19}F в монокристаллах FeF_3 при $A_p=21$, $A_s=70$ МГц.

метричную полосу (рис. 3) с предельными частотами $\nu_{<} \approx 60$ и $\nu_{>} \approx 80$ МГц (4.2 К). Интересно отметить, что спектры ЯМР, полученные разными авторами [8, 9] для различных образцов, представляющих собой набор произвольно ориентированных небольших монокристаллов, практически не имеют ничего общего (рис. 3), кроме удивительно совпадающих значений предельных частот $\nu_{<}$ и $\nu_{>}$. Естественно, что $\nu_{<}$, $\nu_{>}$ при этом должны совпадать с ν_{\min} и ν_{\max} . Индивидуальные особенности спектров [8, 9] свидетельствуют скорее всего о заметном проявлении магнитной анизотропии в базисной плоскости, хотя величина поля анизотропии при комнатной температуре, согласно [10], не превышает значений порядка 0.01 Э.

Точность определения предельных частот ν_{\min} и ν_{\max} из данных ЯМР в поликристаллах относительно невелика, однако сравнивая экспериментальные спектры [8, 9] (рис. 3) и расчетные значения ν_{\min} и ν_{\max} (11)–(14), можно с уверенностью сделать следующий однозначный вывод: если при «правой» ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 1, б) экспериментальные значения предельных частот и ширины полосы спектра ЯМР уже достаточно хорошо описываются при использовании известных из литературы значений A_s и A_p для связи $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ (см. (13)), то при «левой» ориентации \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 1, а) объяснить экспериментальные результаты работ [8, 9] не удается ни при каких разумных значениях параметров A_s и A_p .

Сравнение расчетных значений ν_{\min} и ν_{\max} (1)–(13) с экспериментом [8, 9] (рис. 3, *а*) показывает, что реальное значение параметра A_p для связи $^{19}\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ в FeF_3 немного больше, чем в $\text{K}_2\text{NaAlF}_6: \text{Fe}^{3+}$ [5] или в $\text{KMgF}_3: \text{Fe}^{3+}$ [4].³

На рис. 3, *б, в* вертикальными сплошными прямыми отмечены положения $\nu_{\min}^+ = 59.5$ и $\nu_{\max}^+ = 78.1$ МГц, рассчитанные, согласно (11), при «правой» ориентации **F** и **G** и значениях $A_p = 21$ МГц, $a_{\text{F}}F = -1.9$ МГц ($A_s = 70$ МГц); вертикальные штриховые прямые на рис. 3, *б* при этом соответствуют положениям $\nu_{\min}^- = 63.3$, $\nu_{\max}^- = 75.0$ МГц для «левой» ориентации **F** и **G**.

Таким образом, анализ экспериментальных данных работ [8, 9] позволяет сделать однозначный выбор между двумя вариантами взаимной ориентации векторов ферро- и антиферромагнетизма в пользу «правой» ориентации (рис. 1, *б*).

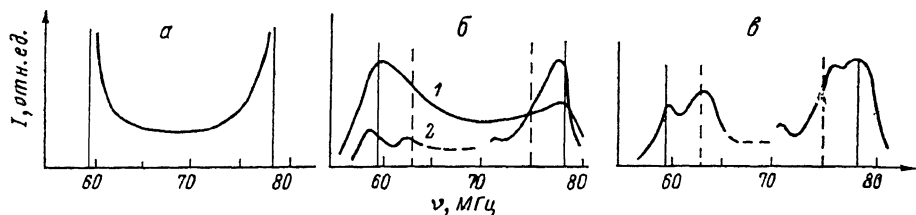


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{19}F в поликристаллах FeF_3 .

а — расчетный спектр ЯМР в модели « δ -образной формы линии» в пренебрежении магнитной анизотропией в базисной плоскости; *б, в* — экспериментальные спектры ЯМР при 77 (*б*) и 4.2 К (*в*). 1 — [8], 2, *а* — [9]

Независимым подтверждением этого вывода являются результаты экспериментального исследования поведения спектра ЯМР ^{19}F в FeF_3 во внешнем магнитном поле [8, 9], согласно которым спектр при этом уширяется, причем максимальная «скорость» сдвига предельных частот достигает величины, численно равной гиромагнитному отношению γ_n [8]. В поле H_{ext} , ориентация которого относительно кристаллографических осей xuz определяется углами Θ и Φ , угол ориентации вектора **F** равен $\varphi = (\Phi + \pi)$,⁴ так что для производной $\partial\nu/\partial H_{\text{ext}}$ для ^{19}F в позиции 1 в пренебрежении относительно слабыми изотропными СТВ получаем

$$\frac{\partial\nu^\pm}{\partial H_{\text{ext}}} = \pm \frac{\gamma_n}{\nu} (a_{xy} \sin \theta \cos 2\varphi - a_{yz} \cos \theta \cos \varphi). \quad (15)$$

При $\varphi = \pi/2$ имеем

$$\frac{\partial\nu_{\min}^\pm}{\partial H_{\text{ext}}} = \mp \gamma_n \frac{a_{xy}}{\nu_{\min}} \sin \theta = \mp \gamma_n \sin \theta, \quad (16)$$

причем максимальное значение $|\partial\nu_{\min}/\partial H_{\text{ext}}|$ просто совпадает с ядерным гиромагнитным отношением

$$|\partial\nu_{\min}/\partial H_{\text{ext}}|_{\theta=\pi/2} = \gamma_n.$$

При $\varphi = 0$ имеем

$$\frac{\partial\nu_{\max}^\pm}{\partial H_{\text{ext}}} = \pm \frac{\gamma_n}{\nu_{\max}} (a_{xy} \sin \theta - a_{yz} \cos \theta). \quad (17)$$

Максимум $|\partial\nu_{\max}/\partial H_{\text{ext}}|$ имеем при $\text{tg} \theta = -a_{xy}/a_{yz}$ ($\theta_0 \approx 53^\circ$), причем он просто совпадает с гиромагнитным отношением $|\partial\nu_{\max}/\partial H_{\text{ext}}|_{\theta_0} = \gamma_n$.

³ Параметры A_s и A_p , используемые для интерпретации спектров ЯМР, фактически имеют температурную зависимость $A_s, A_p \sim \langle S \rangle$, совпадающую с температурной зависимостью магнитного момента подрешетки. С данными ЭПР и ДЭЯР [4, 5] необходимо сравнивать значения A_s, A_p , полученные при $T \rightarrow 0$ К.

⁴ Спин и магнитный момент иона Fe^{3+} антипараллельны.

Для полевой зависимости ширины спектра ЯМР ^{19}F в нашем приближении получим

$$\frac{\partial (\nu_{\max} - \nu_{\min})^{\pm}}{\partial H_{\text{ext}}} = \pm \gamma_{\pi} \sqrt{\frac{2(\nu_{\max} + \nu_{\min})}{\nu_{\max}}} \sin(\Theta + \Theta'),$$

причем $\sin \Theta' = \sqrt{(\nu_{\max} - \nu_{\min})/2\nu_{\max}} \approx 0.305$, т. е. $\Theta' \approx 18^{\circ}$.

При «правой» ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} спектр ЯМР ^{19}F в FeF_3 будет уширяться при $0^{\circ} \leq \Theta \leq 162^{\circ}$ и сужаться для направлений внешнего магнитного поля в очень узком интервале $162^{\circ} \leq \Theta \leq 180^{\circ}$. При «левой» ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} ситуация будет обратной.

Таким образом, для поликристаллических образцов FeF_3 следует ожидать уширения спектра ЯМР ^{19}F в относительно небольшом внешнем магнитном поле при «правой» ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} и сужения при «левой» ориентации. Ценность этого вывода состоит в том, что он носит качественный характер и практически не зависит от величины и знака изотропного вклада ($a_{\text{F}}F$) в локальное поле.

Экспериментальные результаты работ [8, 9] свидетельствуют об уширении спектра ЯМР ^{19}F в небольших магнитных полях, а значит, подтверждают сделанный нами ранее вывод в пользу «правой» ориентации векторов ферро- и антиферромагнетизма в FeF_3 (рис. 1, б).

Использованные нами для описания экспериментальных спектров ЯМР значения параметров A_{p} и $a_{\text{F}}F$ позволяют оценить величины параметров переноса спиновой плотности для связи $\text{Fe}^3 - \text{F}^-$ в FeF_3

$$f_{\sigma} = |a_{\text{F}}|/A_{\text{p}}^{(0)} \approx 0.8\%, \quad (f_{\sigma} - f_{\pi}) = 2S(A_{\text{p}} - A_{\text{d}})/A_{\text{p}}^{(0)} \approx 4.0\%,$$

где мы использовали значение $A_{\text{d}} = +10.6$ МГц ($R_{\text{FeF}_3} = 1.914 \text{ \AA}$ [6]). Эти величины хорошо согласуются с имеющимися в литературе [4-6]. Используя найденное для FeF_3 в работе [6] значение величины $f_{\sigma} + f_{\pi} + 2f_{\pi} = 6.2\%$, получим $f_{\sigma} = 4.5\%$, $f_{\pi} = 0.5\%$.

Кстати, несмотря на невысокую точность определения ν_{\max} и ν_{\min} , а значит, и A_{p} , A_{d} из данных ЯМР ^{19}F в поликристаллах FeF_3 , относительная ошибка определения параметров f_{σ} , f_{π} соответствует при этом стандартной ($\sim 10\%$ [6]). Для получения более точных значений параметров f_{σ} , f_{π} нужны исследования ЯМР ^{19}F на монокристаллических образцах FeF_3 .

Отметим, что параметры переноса спиновой плотности f_{σ} , f_{π} , полученные с помощью ядерных резонансных методов являются модельными. В случае F^- , как правило, не учитывается вклад $1s$ -электронов в A_{p} , sp -гибридизация при отсутствии центра инверсии на ионе F^- , вклад возбужденных состояний [1], поэтому использование модельных параметров f_{σ} , f_{π} в различных расчетах требует известной осторожности.

2. ЯМР ядер ^{19}F в FeF_3 и проблема знака вектора Дзялошинского

Слабоферромагнитная структура ромбоэдрических слабых ферромагнетиков FeF_3 , FeVO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ... в частности относительная величина и взаимная ориентация векторов ферро- и антиферромагнетизма, определяется антисимметричным обменом Дзялошинского—Мория [11, 12]

$$V_{\alpha\alpha} = \sum_{ij} d_{ij} |S_i \times S_j|, \quad (18)$$

где d_{ij} — вектор Дзялошинского, который для сверхобменной связи $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^- - \text{Fe}^{3+}$ может быть представлен в виде [13, 14]

$$d_{ij} = d(\theta) [r_i \times r_j], \quad d(\theta) = d_1 + d_2 \cos \theta, \quad (19)$$

где r_i , r_j — единичные векторы в направлении связей катион—анион $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^-$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^-$. Знак скалярного параметра $d(\theta)$ можно считать и

знаком вектора Дзялошинского [13, 14]. Естественно, что знак $d(\theta)$ не зависит от произвола в нумерации ионов и подрешеток.

Переходя от векторов спинов S_i, S_j к базисным векторам ферро- и антиферромагнетизма, представим V_{ac} (в расчете на один ион) как

$$V_{ac} = -2S^2 d_{12}^z [\mathbf{F} \times \mathbf{G}]_z = -2S^2 d_{12}^z (F_x G_y - F_y G_x), \quad (20)$$

где вектор d_{12} определен для соседних ионов Fe^{3+} , занимающих позиции типа 1: $(1/2, 1/2, 1/2)$ и типа 2: $(0, 0, 0)$. С учетом конкретной кристаллической структуры найдем

$$d_{12}^z = -\frac{4\sqrt{3}}{l^2} p^2 \left(x + \frac{1}{4}\right) d(\theta) = -0.39 d(\theta), \quad (21)$$

так что

$$V_{ac} = +0.78 S^2 d(\theta) (F_x G_y - F_y G_x). \quad (22)$$

Ясно, что при $d(\theta) > 0$, т. е. при положительном знаке вектора Дзялошинского, взаимная ориентация векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} соответствует рис. 1, б, а при $d(\theta) < 0$, т. е. при отрицательном знаке вектора Дзялошинского, — рис. 1, а.

Исследование спектра ЯМР ^{19}F в FeF_3 позволяет сделать однозначный выбор в пользу «правой» ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} (рис. 1, б); следовательно, мы можем сделать и однозначный вывод о положительном знаке вектора Дзялошинского в цепочке $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^- - \text{Fe}^{3+}$ в FeF_3 ($d(\theta) > 0$).

Для наглядной иллюстрации развитых представлений о связи величины и направления локального поля на ядрах ^{19}F со знаком вектора Дзялошинского на рис. 4 представлены спиновые конфигурации цепочки сверхобменно-связанных ионов Fe^{3+} при различных знаках параметра $d(\theta)$ (а), соответствующие варианты взаимной ориентации векторов \mathbf{F} и \mathbf{G} (б), значения компонент локального поля на ядрах ^{19}F в позициях типа 1 при $\mathbf{F} \parallel \mathbf{Y}$ ($\varphi = \pi/2$) (в). Рис. 4, г наглядно показывает различие величины и направления локального поля при различном знаке $d(\theta)$, связанное с разным при этом знаком «ферро- и антиферромагнитного» (изотропного и анизотропного) вкладов. Включение внешнего магнитного поля в зависимости от знака $d(\theta)$ приводит либо к уменьшению $H_{\text{лок}}$ ($d(\theta) > 0$), либо к увеличению $H_{\text{лок}}$ ($d(\theta) < 0$). Рассмотренный нами случай соответствует минимальной частоте ЯМР ^{19}F в FeF_3 .

Обратите внимание, что при перенумерации подрешеток $\mathbf{G} \rightarrow -\mathbf{G}$, $a_{yx} \rightarrow -a_{yx}$ и значения компонент локального поля не изменяются.

Для оценки величины параметра $d(\theta)$ можно воспользоваться известным значением поля Дзялошинского H_D [3]

$$H_D = \frac{6S}{g\beta} |d_{12}^z| = \frac{6S}{g\beta} 0.39 |d(\theta)| = 48.8 \text{ кЭ}, \quad (23)$$

откуда $|d(\theta)| \simeq 0.8 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения приведем значение параметра $|d(\theta)|$ для связи $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ в YFeO_3 : $|d(\theta)| \simeq 2.3 \text{ см}^{-1}$, также получаемое из выражения для связи H_D и $d(\theta)$, характерной для ортоферритов [14]

$$H_D = \frac{S}{g\beta} (x_1 + 2z_2) \frac{ac}{l^2} |d(\theta)| = 140 \text{ кЭ}, \quad (24)$$

где x_1, z_2 — кислородные параметры; a, c — параметры решетки; l — средняя длина связи $\text{Fe}-\text{O}$.

Экспериментальное определение знака вектора Дзялошинского создает новые возможности для дальнейшего развития микроскопической теории антисимметричного обмена.

В модели, основанной на учете обычно основного «кинетического» вклада в сверхобменное взаимодействие, величины d_1 и d_2 положительны $d_1 > 0, d_2 > 0$ [14], так что условие $d(\theta) > 0$ при угле связи $\text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}$ в FeF_3 $\theta = 153^\circ$ [2] реально может быть выполнено только при $d_1 \geq d_2$,

что в соответствии с модельными представлениями [14] свидетельствует о важной роли вклада $2s$ -электронов F^- в сверхобменное взаимодействие $Fe^{3+}-F^- - Fe^{3+}$.

Определение знака вектора Дзялошинского имеет не только чисто научный интерес. Решение этой задачи позволит исключить неопределенность в значениях величин, определяющих различные эффекты в слабых ферромагнетиках, линейные по вектору антиферромагнетизма, в частности $f-d$ -обмен в редкоземельных ортоферритах и ортохромитах [15], так называемый «антиферромагнитный» вклад в эффект Фарадея [16], и т. д.

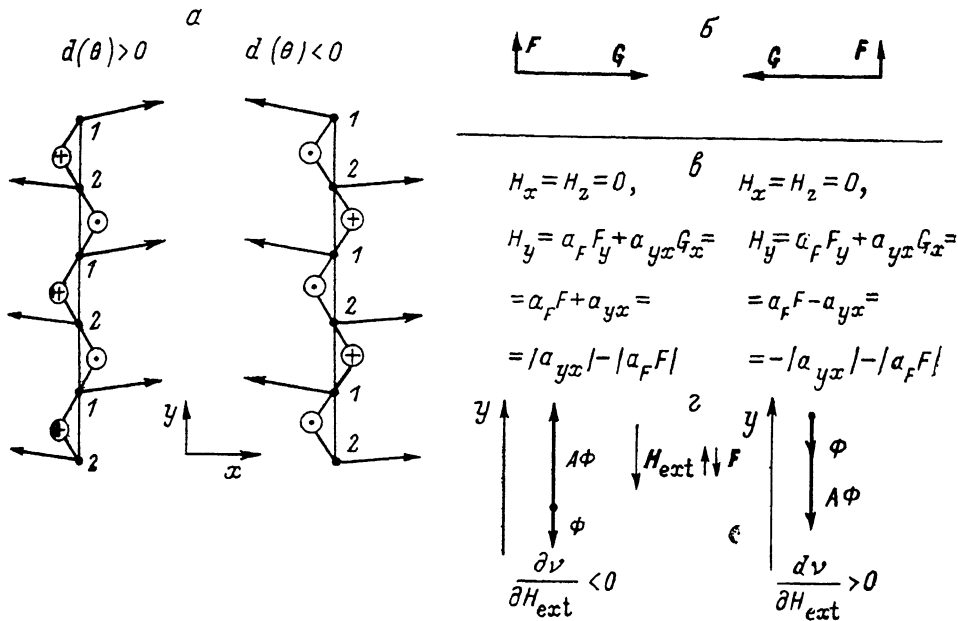


Рис. 4.

а — спиновые конфигурации для цепочки ионов Fe^{2+} , соответствующие минимуму энергии обмена и взаимодействия Дзялошинского—Мория при различном знаке вектора Дзялошинского. Представлена проекция цепочки $Fe-F-Fe-F \dots$ на базисную плоскость xy . Большими кружками отмечены промежуточные анионы F^- . Значки в кружках обозначают направление z -компоненты вектора Дзялошинского для соответствующей пары ионов Fe^{2+} ; б — взаимная ориентация векторов ферро- и антиферромагнетизма; в — значения компонент локального поля на ядрах ^{57}Fe в позициях типа 1; г — взаимная ориентация ферро($a_f F$, короткие стрелки)- и антиферромагнитного ($a_{yx} G$, длинные стрелки) вкладов в локальное поле на ядрах ^{57}Fe в позициях типа 1. Указаны также ориентация внешнего магнитного поля и характер изменения частоты ЯМР во внешнем поле (частота ЯМР при этом соответствует ν_{min}).

Возможность различного знака вектора Дзялошинского в парах различных ионов лежит в основе объяснения аномальных магнитных свойств нового класса магнетиков — слабых ферромагнетиков [17].

Отметим, что знак вектора Дзялошинского в слабых ферромагнетиках определяет взаимную ориентацию векторов ферро- и антиферромагнетизма F и G только в плоскости, перпендикулярной d , не имея никакого отношения к знаку «продольной» компоненты вектора антиферромагнетизма. В связи с этим отметим ряд работ [18–20], авторы которых показали, что в некоторых экспериментах (эффект Мессбауэра в $\alpha-Fe_2O_3$ [18], измерение линейной магнитострикции в $DyFeO_3$ [19], эксперименты по динамике доменных границ [20]) можно установить знак скалярного произведения $(d \cdot G)$, т. е. знак «продольной» компоненты вектора антиферромагнетизма. Не имея прямого отношения к проблеме определения знака вектора Дзялошинского, этот факт может служить критерием различения доменов в антиферромагнитной фазе слабых ферромагнетиков.

В заключение отметим, что по аналогии с FeF_3 могут быть исследованы и другие слабые ферромагнетики. В основном это окислы, что говорит

о необходимости исследования ЯМР ядер ^{17}O . В чисто экспериментальном плане это очень сложная задача (малая распространенность изотопа, малая величина гиромагнитного отношения, большое значение спина ядра), причем во всех случаях для получения более надежной информации о знаке вектора Дзялошинского нужны ЯМР-исследования монокристаллов.

Автор выражает признательность В. И. Ожогину, А. В. Залесскому, В. Н. Милову за плодотворные дискуссии, М. А. Вигуре за помощь в расчетах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Туров Е. А., Петров М. П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969. 260 с.
- [2] Herworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J. // *Acta Cryst.* 1957. V. 10. N 1. P. 63—69.
- [3] Котожанский Б. Я., Прозорова Л. А. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1980. Т. 44. № 7. С. 1409—1412.
- [4] Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J. // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. P. 1977—1985.
- [5] Adam C. D. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1981. V. 14. P. L105—L109.
- [6] Jacobson A. J., McBride L., Fender B. E. F. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1974. V. 7. N 4. P. 783—790.
- [7] Murray G. A., Marshall W. // *Proc. Phys. Soc.* 1965. V. 86. N 555. Pt. 2. P. 315—330.
- [8] Zaleskii A. V., Vanchikov V. V., Krivenko V. G., Ivashchenko A. N. // *Phys. St. Sol.* 1979. V (a) 54. P. 471—476.
- [9] Петров М. П., Паугурт П. А., Смоленский Г. А. // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. Т. 15. № 6. С. 305—307.
- [10] Wolfe R., Kurtzig A. G., Le Crow R. C. // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 1218—1223.
- [11] Дзялошинский И. Е. // *ЖЭТФ.* 1957. Т. 32. № 6. С. 1547—1562.
- [12] Moriya T. // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. N 1. P. 91—98.
- [13] Keffer F. // *Phys. Rev.* 1962. V. 126. N 3. P. 896—900.
- [14] Москвин А. С., Бострем И. Г. // *ФТТ.* 1977. Т. 19. № 9. С. 1616—1626.
- [15] Белов Д. В., Звездин А. К., Кадомцева А. М. и др. // *ФТТ.* 1981. Т. 23. № 9. С. 2831—2841.
- [16] Писарев Р. В. // *ЖЭТФ.* 1970. Т. 58. № 4. С. 1421—1426.
- [17] Кадомцева А. М., Бострем И. Г., Ванклин Б. М. и др. // *ЖЭТФ.* 1977. Т. 72. № 6. С. 2286—2298.
- [18] Ожогин В. И., Якимов С. С., Восканян Р. А., Гамлицкий В. Я. // *Письма в ЖЭТФ.* 1968. Т. 8. № 5. С. 256—260.
- [19] Звездин А. К., Зорин И. А., Кадомцева А. М. и др. // *ЖЭТФ.* 1985. Т. 88. № 2. С. 1098—1105.
- [20] Гомонай Е. В., Иванов Б. А., Львов В. А. // *Препринт ИТФ-88-129 Р. Киев,* 1988.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило в Редакцию
17 октября 1989 г.