

Особенности изотропных и анизотропных обменных взаимодействий в орбитально-вырожденном возбужденном состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) пар ионов Cr^{3+} с D_{3h} -симметрией

© В.В. Банников, В.Я. Митрофанов

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: luda@imet.sco.ru

Дана теоретическая интерпретация экспериментально наблюдаемых оптических спектров поглощения изолированных пар ионов хрома в $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$, соответствующих переходам из основного состояния пары (${}^4A_2 \times {}^2A_2$) в однократно возбужденное (${}^4A_2 \times {}^2T_2$). Показано, что положение обменных мультиплетов в возбужденном состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) определяется преимущественно резонансными обменными взаимодействиями, снимающими вырождение по обмену возбуждением в паре. Установлено, что наблюдаемая тонкая структура пары в состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) обусловлена суперпозицией вкладов от одно- и двухцентрового спин-орбитального взаимодействия и резонансного антисимметричного обмена.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32335).

1. Кристалл $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$ (группа симметрии D_{6h}^4) представляет собой концентрированную двухъядерную систему, в которой димеры иона хрома имеют высокую локальную симметрию (D_{3h}) [1]. Изучение поляризованных спектров поглощения в широком диапазоне температур и магнитных полей, предпринятое в работе [2], позволило обнаружить большое число узких линий в области $18\,500\text{--}19\,000\text{ см}^{-1}$. Все наблюдаемые линии были идентифицированы и приписаны разрешенным бесфононным электрически дипольным переходам из основного состояния пары (${}^4A_2 \times {}^2A_2$) в однократно возбужденное (${}^4A_2 \times {}^2T_2$). При этом в работе [2] фактически были приведены список длин волн идентифицированных линий и полученная из обработки экспериментальных данных схема энергетических уровней пары в состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) (табл. 1).

Настоящая работа посвящена исследованию специфики обменных взаимодействий в возбужденном состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) пар ионов Cr^{3+} в $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$. В рамках метода эффективного гамильтониана (ЭФГ) рассчитаны положения и тонкая структура спектра обменных мультиплетов в состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$). Из сравнения теоретически рассчитанной и экспериментально найденной схемы уровней определены значения соответствующих параметров ЭФГ. Найдены микроскопические механизмы, ответственные за формирование энергетического спектра пары в возбужденном состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$).

2. Основное состояние пары ионов Cr^{3+} (${}^4A_2 \times {}^2A_2$) адекватно описывается гамильтонианом Гейзенберга–Дирака–Ван-Флека (ГДВФ)

$$H = J_0(S_a S_b) + j(S_a S_b)^2, \quad (1)$$

где индексы a и b относятся к ионам, а J и j — обменные параметры, которые, согласно [2], равны $J_0 = 4.9 \pm 0.3\text{ см}^{-1}$ и $j = -0.21 \pm 0.06\text{ см}^{-1}$.

Теоретико-групповой подход позволяет определить разрешенные термы пары по состояниям отдельных ионов и, следовательно, существенно упростить расчет тонкой структуры спектра в состоянии (${}^2A_2 \times {}^2T_2$), кратность вырождения которого равна 48. В данном случае набор разрешенных мультиплетов пары равен [3]

$${}^4A_2 \times {}^2T_2 \rightarrow {}^3A_2' + {}^3A_1'' + {}^3E' + {}^3E'' + {}^5A_2' + {}^5A_1'' + {}^5E' + {}^5E'', \quad (2)$$

где $\Gamma = A_2', A_1'', E', E''$ отвечает неприводимым представлениям группы D_{3h} . Учет спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий обуславливает дальнейшее расщепления обменных мультиплетов в (2) (табл. 1). Важным моментом при построении волновых функций разрешенных термов пары и ЭФГ, описывающего одно- и двухцентровые взаимодействия, является выбор локальных систем координат, связанных с отдельными ионами, и парной системы координат, необходимой при записи спин-зависимых парных взаимодействий. Указанные системы координат были определены так же, как и для пары первого порядка ионов Cr^{3+} в рубине [4].

3. Структура энергетического спектра пары в состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) зависит от соотношений между энергиями одноцентровых (спин-орбита, тригональное поле) и парных обменных взаимодействий. В рассматриваемом случае спин-орбитальное взаимодействие и тригональное поле в ${}^2T_2(t_2^3)$ -состоянии не проявляются в первом порядке теории возмущения. Поэтому положение различных мультиплетов ${}^{2S+1}\Gamma$ должно определяться преимущественно за счет обменных взаимодействий. В рамках метода ЭФГ [3] соответствующий гамильтониан может быть представ-

Таблица 1. Значения энергий уровней тонкой структуры спектра в возбужденном состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) пары ионов хрома в $Cs_3Cr_2Br_9$

| Терм | Тонкая структура | Энергии уровней, cm^{-1} | | Тонкая структура спектра (по методу ЭФГ) |
|-------------|------------------------|----------------------------|-----------------|--|
| | | Теория | Эксперимент [2] | |
| ${}^3A_2'$ | $A_1'(0)$ | 18 661 | 18 661 | $K_0 - 4D$ |
| | $E''(\pm 1)$ | 18 661 | | $K_0 + 2D$ |
| ${}^3A_1''$ | $A_2''(0)$ | 18 730 | 18 730 | $K_0 - 4D$ |
| | $E'(\pm 1)$ | 18 730 | | $K_0 + 2D$ |
| ${}^3E'$ | $E''(\pm 1)$ | 18 696 | 18 696 | $K_0 + \lambda + 2D$ |
| | $E'(0)$ | 18 699 | 18 699 | $K_0 - 4D$ |
| | $A_1'' + A_2''(\pm 1)$ | 18 701 | 18 701 | $K_0 + \lambda + 2D \pm 2\sqrt{6} B $ |
| ${}^3E''$ | $E'(\pm 1)$ | 18 768 | | $K_0 + \lambda + 2D$ |
| | $E''(0)$ | 18 787 | | $K_0 - 4D$ |
| | $A_1' + A_2'(\pm 1)$ | 18 802 | | $K_0 + \lambda + 2D \pm 2\sqrt{6} B $ |
| ${}^5A_2'$ | $A_2'(0)$ | 18 786 | 18 786 | $K_0 - 12D$ |
| | $E'(\pm 2)$ | 18 786 | 18 786 | $K_0 + 12D$ |
| | $E''(\pm 1)$ | 18 786 | | $K_0 - 6D$ |
| ${}^5A_2''$ | $E'(\pm 1)$ | 18 608 | 18 608 | $K_0 - 6D$ |
| | $E''(\pm 2)$ | 18 608 | 18 608 | $K_0 + 12D$ |
| | $A_1''(0)$ | 18 608 | | $K_0 - 12D$ |
| ${}^5E''$ | $A_1'' + A_2''(\pm 2)$ | 18 653 | | $K_0 + 2\lambda + 12D$ |
| | $E'(\pm 1)$ | 18 643 | 18 645 | $K_0 + \lambda - 6D$ |
| | $E''(0)$ | 18 635 | 18 631 | $K_0 - \lambda + ((12D - \lambda)^2 + 144B^2)^{1/2}$ |
| | $E''(\pm 2)$ | 18 621 | 18 620 | $K_0 - \lambda - ((12D - \lambda)^2 + 144B^2)^{1/2}$ |
| | $A_1' + A_2'(\pm 1)$ | 18 627 | 18 630 | $K_0 - \lambda - 6D \pm 6\sqrt{6} B $ |
| ${}^5E'$ | $A_1' + A_2'(\pm 2)$ | 18 878 | | $K_0 + 2\lambda + 12D$ |
| | $E''(\pm 1)$ | 18 892 | 18 892 | $K_0 + \lambda - 6D$ |
| | $E'(0)$ | 18 901 | 18 901 | $K_0 - \lambda - ((12D - \lambda)^2 + 144B^2)^{1/2}$ |
| | $E'(\pm 2)$ | 18 904 | 18 904 | $K_0 - \lambda + ((12D - \lambda)^2 + 144B^2)^{1/2}$ |
| | $A_1'' + A_2''(\pm 1)$ | 18 905 | 18 905 | $K_0 - \lambda - 6D \pm 6\sqrt{6} B $ |

лен в виде

$$H = H_d + H_r,$$

$$H_d = K_1 [X_{0a}(T_1) + X_{0b}(T_2)]$$

$$+ J_2(S_a S_b) + J_2[X_{0a}(T_2) + X_{0b}(B_2)](S_a S_b),$$

$$H_r = R_0 \tau_{0a}(T_1) \tau_{0b}(T_1) (Q_a Q_b)$$

$$+ R_1 \{ \tau_{+a}(T_1) \tau_{-b}(T_1) + \tau_{-a}(T_1) \tau_{+b}(T_1) \} (Q_a Q_b), \quad (3)$$

где гамильтониан H_d описывает взаимодействие в состоянии, когда возбуждение локализовано на одном из ионов пары, а оператор H_r — обменные взаимодействия, которые снимают вырождение по обмену возбуждения в паре. Слагаемое с K_1 возникает во втором порядке теории возмущений по тригональному полю и спин-независимому обменному взаимодействию, слагаемое с J_2 описывает орбитальную модификацию гамильтониана (ГДВФ). Матрицы орбитальных τ_μ , $X_\mu(T_2)$ и спинового Q операторов определены в [3].

Выражение для энергий уровней обменных мультиплетов в состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$) имеет вид

$$E({}^{2S+1}\Gamma) = T_0 - K_1 + (J_1 + \eta J_2) \varphi(S) \pm R_i \nu(S), \quad (4)$$

где $\varphi(S) = [S(S+1) - 9/2]/2$, $\nu(S) = S(S+1)/3$; $\mu = -1$, $R_i = R_1$ для $\Gamma = E', E''$; $\mu = 2$, $R_i = R_0$ для $\Gamma = A_2', A_1''$.

ЭФГ, описывающий тонкую структуру спектра обменных мультиплетов, может быть представлен в следующем виде:

$$H_s = H_{ds} + H_{rs},$$

$$H_{ds} = \lambda_0 [X_{0a}(T_1) S_{0a} + X_{0b}(T_1) S_{0b}]$$

$$+ \lambda_1 [X_{0a}(T_1) S_{0b} + X_{0b}(T_1) S_{0a}]$$

$$+ (D + D_e [X_{0a}(T_2) + X_{0b}(T_2)]) [S_a S_b]_0^{(2)},$$

$$H_{rs} = D_1 \{ \tau_{+a}(T_1) \tau_{-b}(T_1) - \tau_{-a}(T_1) \tau_{+b}(T_1) \} [Q_a Q_b]_0^{(1)}$$

$$+ D_2 \tau_{0a}(T_1) \tau_{0b}(T_1) [Q_a Q_b]_0^{(2)}$$

$$+ D_3 \{ \tau_{+a}(T_1) \tau_{-b}(T_1) + \tau_{-a}(T_1) \tau_{+b}(T_1) \} [Q_a Q_b]_0^{(2)}, \quad (5)$$

где гамильтониан H_s наряду с традиционными слагаемыми включает ряд новых: типа спин-чужая орбита

Таблица 2. Значения параметров ЭФГ (6) для различных термов состояния (${}^4A_2 \times {}^2T_2$)

| Терм | K_0, cm^{-1} | λ, cm^{-1} | D, cm^{-1} | B, cm^{-1} |
|-------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| ${}^3A'_2$ | 18 670 | | | |
| ${}^3A'_1$ | 18 730 | | | |
| ${}^5A'_2$ | 18 786 | | | |
| ${}^5A'_1$ | 18 608 | | | |
| ${}^3E''$ (теор.) | 18 786 | -16.8 | -0.27 | 0 |
| ${}^3E'$ | 18 698 | -2.5 | -0.08 | $ B < 0.81$ |
| ${}^5E''$ | 18 636 | 7.9 | 0.08 | $ B < 0.27$ |
| ${}^5E'$ | 18 896 | -6.5 | -0.42 | $ B < 0.27$ |

(λ_1) и резонансное антисимметричное обменное взаимодействие (D_1). Расчет тонкой структуры спектра обменных мультиплетов желательнее всего выполнить вначале с использованием ЭФГ в представлении полного спина пары [3]

$$H_{\text{eff}}({}^{2S+1}\Gamma_1) = K_0 + D_0 S_0^{(2)},$$

$$H_{\text{eff}}({}^{2S+1}\Gamma_2) = K_0 + \lambda X(A_2) S_0^{(1)} + D_0 S_0^{(2)} + B [X_-(E) S_{-2}^{(2)} - X_+(E) S_{+2}^{(2)}], \quad (6)$$

где $\Gamma_1 = A'_2, A''_1$; $\Gamma_2 = E', E''$. Константы в ЭФГ (6), относящиеся к разным термам, не обязательно должны совпадать. В частности, для параметров λ имеем

$$\lambda({}^3E'') = -\frac{1}{4\sqrt{2}} D_1 - \frac{(\lambda_0 + 5\lambda)}{4\sqrt{3}},$$

$$\lambda({}^3E') = +\frac{1}{4\sqrt{2}} D_1 - \frac{(\lambda_0 + 5\lambda)}{4\sqrt{3}},$$

$$\lambda({}^5E'') = +\frac{1}{4\sqrt{2}} D_1 + \frac{(\lambda_0 + 3\lambda)}{4\sqrt{5}},$$

$$\lambda({}^5E') = -\frac{1}{4\sqrt{2}} D_1 + \frac{(\lambda_0 + 3\lambda)}{4\sqrt{5}}.$$

Согласие теоретически рассчитанной схемы уровней и экспериментально найденной в работе [2] достигается для следующих значений констант в (3):

$$|R_0| = 44.5 \text{ cm}^{-1}, \quad |R_1| = 65 \text{ cm}^{-1},$$

$$J_1 = 7.67 \text{ cm}^{-1}, \quad J_2 = -4.66 \text{ cm}^{-1}, \quad K_1 = -19.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Значения констант в ЭФГ (6), описывающих тонкую структуру спектра в состоянии (${}^4A_2 \times {}^2T_2$), приведены в табл. 2.

Видно, что параметры изотропного обмена в основном и возбужденном состояниях имеют один и тот же знак и сравнимы по величине. При этом основной вклад в формирование энергетического спектра пары вносит резонансное обменное взаимодействие. Относительно большая величина константы K_1 объясняется вкладом

второго порядка теории возмущения по тригональному полю (V_{tr}): $K_1 \sim -V_{\text{tr}}^2/\Delta$, где $\Delta \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ — расстояние до близлежащего возбужденного состояния (${}^4A_2 \times {}^2A_1$).

Тонкая структура спектра пары обусловлена в основном спин-орбитальными взаимодействиями и резонансным антисимметричным обменом: $\lambda_0 = 28.9 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -7.6 \text{ cm}^{-1}$, $D_1 = 40.5 \text{ cm}^{-1}$. Относительно большая величина констант в ЭФГ (6) и выражении (7), возможно, связана с погрешностью в измерении положений спектральных линий.

Список литературы

- [1] A. Ferrigato, K.J. Maxwell, J.R. Owers-Bradley. *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 157 (1990).
- [2] K.J. Maxwell, R.J. Turner. *J. Phys. Chem. Sol.* **52**, 691 (1991).
- [3] В.Я. Митрофанов, А.Е. Никифоров, В.И. Черепанов. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах. Наука, М. (1985).
- [4] M. Naito. *J. Phys. Soc. Jap.* **34**, 1491 (1973).