

© 1993

## СПИН-ЗАПРЕЩЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИМЕРНЫХ КЛАСТЕРАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

В. Я. Гамурарь, Г. М. Кишеневский, Б. С. Цукерблат, А. В. Палий

Исследуются вибронные оптические полосы спин-запрещенных переходов в многоэлектронных димерных кластерах смешанной валентности. Взаимодействие «лишнего» электрона с антисимметричной модой учитывается в рамках модели Пьефо, Крауза и Шатца (ПКШ). Построен зависящий от спина оператор эффективного дипольного момента. На основе решения динамической вибронной задачи рассмотрены формы оптических полос спин-запрещенных переходов.

1. К кластерам смешанной валентности (СВ) относятся системы, содержащие ионы металла в различных степенях окисления. Характерным проявлением СВ являются так называемые полосы переноса заряда, отвечающие межвалентным переходам наблюдаемые в инфракрасной области спектра. Квантовомеханический расчет таких полос впервые был выполнен Пьефо, Краузом и Шатцем [1] в рамках предложенной ими вибронной модели СВ (модели ПКШ, см. также обзор [2]). Выполненные расчеты относятся к одноэлектронному кластеру типа  $d^0-d^1$  или дырочному типу низкоспинового железа ( $d^5-d^6$ ).

В более сложных многоэлектронных системах типа  $d^n-d^{n+1}$ , энергия зависит от полного спина  $s$  благодаря наличию гайзенберговского обмена и зависимости параметра двойного обмена от  $s$  [3]. Наряду с указанными выше полосами переноса заряда, соответствующими переходам с  $\Delta S = 0$  (спин-разрешенные переходы), в многоэлектронных системах можно предположить также существование полос, отвечающих переходам с изменением полного спина (спин-запрещенные переходы). Разумеется, последние менее интенсивны, чем разрешенные, однако специфическая зависимость их формы и положения в спектре от параметров двойного обмена, гайзенберговского обмена и вибронного взаимодействия позволяет надеяться на возможность их идентификации, а также на получение дополнительной информации о ключевых параметрах кластера.

В настоящей работе на основе численного решения псевдоан-теллеровской вибронной задачи исследованы полосы спин-запрещенных переходов для наиболее простых многоэлектронных систем типа  $d^1-d^2$ , обладающих центром инверсии. Численное решение вибронной задачи проведено в рамках модели ПКШ с применением предложенного нами недавно нового подхода, основанного на так называемом базисе промежуточной вибронной связи [4].

2. Межионное обменное взаимодействие в кластере СВ приводит к зависящим от спина уровням энергии  $\mathcal{E}(S) = -JS(S+1)$ , где  $J$  — параметр гайзенберговского обмена, а для  $S$  для кластера  $d^1-d^2$  принимает значения  $1/2$  и  $3/2$ . Уровни  $\mathcal{E}(S)$  двукратно вырождены, поскольку локализации  $a(d^1)-b(d^2)$  и  $a(d^2)-b(d^1)$  энергетически эквивалентны. Туннельный перенос «лишнего» электрона (двойной обмен) расщепляет обменные мультиплеты димера с локализованным электроном, приводят к следующим двум уровням энергии для каждого значения спина  $S$ :

$$\mathcal{E}_{\pm}(S) = -JS(S+1) \pm (-1)^{S+3/2} \frac{P}{2} \left( S + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

где  $P$  — параметр двойного обмена. Множитель  $(-1)^{S+3/2}$  введен для того, чтобы учесть правило чередования четности туннельных состояний. Порядок следования четных и нечетных уровней для  $S = 1/2$  и  $S = 3/2$  противоположен (см. работу [5]) по микроскопической теории двойного обмена). Уровням энергии  $\mathcal{E}_{\pm}(S)$  соответствуют четная  $\Psi_+(r)$  и нечетная  $\Psi_-(r)$  волновые функции

$$\psi_{\langle \pm \rangle}^{SM}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_a^{SM}(r) \langle + \rangle + \psi_b^{SM}(r) \langle - \rangle \right], \quad (2)$$

где  $\psi_a^{SM}(r)$  и  $\psi_b^{MS}(r)$  — волновые функции, соответствующие локализации «лишнего» электрона на центрах  $a$  и  $b$ .

В рамках вибронной модели ПКШ два состояния противоположной четности (формула (2)) смешиваются антисимметричной («out-of-phase») модой  $q = (q_a - q_b)/\sqrt{2}$ , где  $q_a$  и  $q_b$  — полносимметричные смещения ближайших окружений ионов  $a$  и  $b$ .

Используя в качестве базиса состояния (2), получаем для каждого значения спина  $S$  псевдоан-теллеровскую задачу с гамильтонианом вида

$$\hat{\kappa}(S) = \hbar\omega \left[ -JS(S+1) \hat{1} + \frac{P}{2} \left( S + \frac{1}{2} \right) \hat{\sigma}_z + Vq\hat{\sigma}_x + \frac{1}{2} \left( q^2 - \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right) \hat{1} \right], \quad (3)$$

где  $\omega$  — частота колебания  $q$ ;  $J$ ,  $P$  и  $V$  — безразмерные параметры гайзенберговского обмена, двойного обмена и вибронной связи.

3. Следуя идее базиса промежуточной связи [4], собственные функции гамильтониана (3) ищем в виде разложения по произведениям электронных адиабатических волновых функций в минимумах нижнего листа адиабатического потенциала на волновые функции гармонических осцилляторов со смещенными в эти минимумы положениями равновесия. Адиабатические потенциалы, соответствующие гамильтониану (3), имеют вид

$$U_{\langle \pm \rangle}^S(q) = \hbar\omega \left[ -JS(S+1) + \frac{q^2}{2} \langle - \rangle + \sqrt{\frac{P^2}{4} \left( S + \frac{1}{2} \right)^2 + V^2 q^2} \right]. \quad (4)$$

Этим двум листам адиабатического потенциала соответствуют две адиабатические волновые функции  $\chi_+^{SM}(r, q)$  и  $\chi_-^{SM}(r, q)$ . При достаточно сильной вибронной связи  $\left( \frac{P}{2} (S + 1/2) < V^2 \right)$  нижний лист  $U_-^S(q)$  имеет два минимума в точках

$$q_{a(b)}(S) = - \left\langle + \right\rangle \sqrt{V^2 - \frac{P^2}{4V^2} \left( S + \frac{1}{2} \right)^2}. \quad (5)$$

Обозначим волновую функцию  $\chi_-^{SM}(r, q)$  в экстремальных точках  $q_a(S)$  и  $q_b(S)$  нижнего листа соответственно через  $\chi_a^{SM}(r)$  и  $\chi_b^{SM}(r)$ ;

$\chi_{a(b)}^{SM}(\mathbf{r}) \equiv \chi^{SM}[\mathbf{r}, q = q_{a(b)}(S)]$ . Простой расчет дает для  $\chi_{a(b)}^{SM}(\mathbf{r})$  следующие выражения:

$$\chi_{a(b)}^{SM}(\mathbf{r}) = \left[ 1 - \frac{P}{2V^2} \left( S + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \psi_+^{SM}(\mathbf{r}) \underset{\langle - \rangle}{+} \left[ 1 + \frac{P}{2V^2} \left( S + \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2} \psi_-^{SM}(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Волновые функции гармонических осцилляторов со смещенными в точки  $q_a(S)$  и  $q_b(S)$  положениями равновесия обозначим соответственно через  $\Phi_n[q - q_a(S)]$  и  $\Phi_n[q - q_b(S)]$ .

В соответствии со сказанным выше вибранные волновые функции (решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (3)) ищутся в виде

$$\Psi_{\nu SM}^{(\pm)} = \sum_{n=0}^{\infty} C_{\nu S n}^{(\pm)} \Theta_{SM n}^{(\pm)}, \quad (7)$$

где индекс  $\nu$  нумерует вибранные состояния; знаки «+» и «-» обозначают четность вибранных состояний;  $C_{\nu S n}^{(\pm)}$  — коэффициенты, подлежащие определению;  $\Theta_{SM n}^{(\pm)}$  — четная и нечетная комбинации произведений электронных и осцилляторных волновых функций

$$\Theta_{SM n}^{(\pm)} = N_{S n}^{(\pm)} \left\{ \chi_a^{SM} \Phi_n[q - q_a^{(S)}] \langle - \rangle (-1)^n \chi_b^{SM} \Phi_n[q - q_b^{(S)}] \right\}, \quad (8)$$

где  $N_{S n}^{(\pm)}$  — нормировочные множители.

Поскольку кластер обладает центром инверсии, то в определенном таким образом базисе  $\Theta_{SM n}^{(\pm)}$  матрица гамильтониана распадается на два блока  $\hat{\chi}^+(S)$  и  $\hat{\chi}^-(S)$ . Искомые коэффициенты  $C_{\nu S n}^{(\pm)}$  удовлетворяют следующему матричному уравнению Шредингера:

$$\sum_{m=0}^{\infty} C_{\nu S m}^{(\pm)} \left[ H_{nm}^{(\pm)}(S) - \lambda_{nm}^{(\pm)}(S) \mathcal{E}_{\nu}^{(\pm)}(S) \right] = 0, \quad (9)$$

где  $H_{nm}^{(\pm)}(S)$  и  $\lambda_{nm}^{(\pm)}(S)$  — соответственно матричные элементы гамильтониана и интегралы перекрытия [4].

4. Оператор эффективного дипольного момента спин-запрещенных переходов получается во втором порядке теории возмущений с участием спин-орбитального взаимодействия  $\lambda LS$

$$D_{\text{eff}} = \sum_{\Gamma} \left[ \frac{\mathbf{ud}|\Gamma\rangle \langle \Gamma\gamma|\lambda LS}{\Delta_{\Gamma}} + \frac{\lambda LS|\Gamma\rangle \langle \Gamma\gamma|\mathbf{ud}}{\Delta'_{\Gamma}} \right], \quad (10)$$

где  $|\Gamma\rangle$  — возбужденные электронные состояния кластера,  $\Delta_{\Gamma}$  и  $\Delta'_{\Gamma}$  — расстояния до возбужденных уровней  $\Gamma$  от начального и конечного состояний соответственно,  $\mathbf{u}$  — вектор поляризации,  $\mathbf{d}$  — дипольный момент «лишнего» электрона.

Функция Грина

$$G \equiv \sum_{\Gamma\gamma} \frac{|\Gamma\gamma\rangle \langle \Gamma\gamma|}{\Delta_{\Gamma}}$$

полносимметрична и не влияет на трансформационные свойства оператора  $D_{\text{eff}}$ , которые определяются произведением (LS) (ud).

Представим скалярные произведения в виде сверток по неприводимым представлениям точечной группы

$$(\text{ud}) = \sum_{\Gamma\gamma} u(\Gamma\gamma) d(\Gamma\gamma),$$

$$(\text{LS}) = \sum_{\Gamma'\gamma'} L(\Gamma'\gamma') S(\Gamma'\gamma'). \quad (11)$$

Будем предполагать для определенности, что кластер имеет биоктаэдрическую структуру ( $D_{4h}$ ). Тогда  $d_x$  и  $d_y$  образуют базис  $E_u$  представления,  $L_x$ ,  $L_y$  и  $S_x$ ,  $S_y$  — базисы  $E_g$  представления, а  $d_z$  и  $L_z$  преобразуются соответственно по  $A_{2u}$  и  $A_{2g}$  представлениям группы  $D_{4h}$ . Воспользовавшись обратным разложением Клебша—Гордана

$$\varphi(\Gamma_1\gamma_1) \varphi(\Gamma_2\gamma_2) = \sum_{\Gamma\gamma} W(\Gamma\gamma) \langle \Gamma\gamma | \Gamma_1\gamma_1 \Gamma_2\gamma_2 \rangle, \quad (12)$$

$$\Gamma \in \Gamma_1 \times \Gamma_2,$$

можно представить оператор  $D_{\text{eff}}$  в виде  $\mathbf{uD}$ , где компоненты  $\mathbf{D}$  имеют вид

$$D_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [W(A_{1u}) + W(B_{1u})] S_x + \frac{1}{\sqrt{2}} [W(A_{2u}) + W(B_{2u})] S_y - \\ - W(E_{uy}) S_z, \quad (13a)$$

$$D_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [-W(A_{2u}) + W(B_{2u})] S_x + \frac{1}{\sqrt{2}} [W(A_{1u}) - W(B_{1u})] S_y + \\ + W(E_{ux}) S_z, \quad (13b)$$

$$D_z = -W(E_{ux}) S_x + W(E_{uy}) S_y + W(A_{1u}) S_z. \quad (13b)$$

Из этих выражений следует, что оператор эффективного дипольного момента связывает состояния со спинами, отличающимися на единицу ( $\Delta S = 1$ ), обладающими противоположной четностью. Учитывая это обстоятельство, а также равенства (7), (8) и (9), получаем для отличных от нуля матричных элементов оператора эффективного дипольного момента следующие выражения

$$\langle \Psi_{\nu SM}^{(-)} | \hat{D}_{\text{eff}} | \Psi_{\nu S+1, M} \rangle = 2 \langle \psi_+^{SM} | \hat{D}_{\text{eff}} | \psi^{S+1, M} \rangle \times$$

$$\begin{aligned} & \times \left\{ \sqrt{\left[1 - \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right] \left[1 + \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{3}{2}\right)\right]} + \right. \\ & \left. + \sqrt{\left[1 + \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right] \left[1 - \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{3}{2}\right)\right]} \right\} \times \\ & \times \sum_n C_{\nu S n}^{(+)} C_{\nu' S+1, n}^{(-)} N_{S n}^{(+)} N_{S+1, n}^{(-)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Подставляя (14) в общую формулу для вероятности переходов, приходим к следующему выражению для форм-функции спин-запрещенной полосы

$$\begin{aligned} F_{S \rightarrow S+1}(\Omega) = & \frac{1}{Z} \left\{ \sqrt{\left[1 - \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right] \left[1 + \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{3}{2}\right)\right]} + \right. \\ & \left. + \sqrt{\left[1 + \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right] \left[1 - \frac{P}{2V^2} \left(S + \frac{3}{2}\right)\right]} \right\} \sum_{\nu\nu'} \sum_{\eta \neq \eta'} \left[ \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\nu S}^{\eta}}{k_B T}\right) - \right. \\ & \left. - \exp\left(\frac{\mathcal{E}_{\nu' S+1}^{\eta'}}{k_B T}\right) \right] \left| \sum_n C_{\nu S n}^{\eta} C_{\nu' S+1, n}^{\eta'} N_{S n}^{\eta} N_{S+1, n}^{\eta'} \right|^2 \delta(\mathcal{E}_{\nu' S+1}^{\eta'} - \mathcal{E}_{\nu S}^{\eta} - \Omega), \end{aligned} \quad (15)$$

где индексы  $\eta, \eta'$  обозначают четности вибронных состояний («+» и «-»),  $\Omega$  — частота (в единицах  $\omega$ ) поглощаемого света,  $Z$  — статистическая сумма. В выражении (15) опущен постоянный множитель

$$4(2S+1) |\langle \psi_+^S | \hat{D}_{\text{eff}} | \psi_-^{S+1} \rangle|^2$$

(факторы, зависящие от  $P, V$  и температуры  $T$ , сохранены).

5. При численном решении динамической вибронной задачи учтено 80 исходных состояний типа (8). Дискретные линии вибронного спектра заменены при построении огибающей полосы поглощения гауссовскими полосками с полуширинами  $\sigma = \hbar\omega$  (так же как и в [1]). Результаты квантовомеханических расчетов полос вместе с соответствующими схемами адиабатических потенциалов, иллюстрирующими качественные полуклассические характеристики системы, изображены на рисунке, *a-d*.

В случае сильной вибронной связи (см. рисунок, *a*) спектр представляет собой почти симметричную колоколообразную полосу с длинным хвостом в коротковолновой области. Максимум полосы соответствует франк-кондоновскому переходу  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$ , а длинное плечо на языке полуклассического приближения может быть отнесено к переходу  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$ . При сильной связи система локализована вблизи точек  $q_a$  и  $q_b$ . Рассмотрим, например, переход из минимума *a* листа  $U_-^{1/2}(q)$ . При сильной локализации франк-кондоновскому переходу  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$  отвечает электронный матричный элемент  $\langle \Psi_a | D_{\text{eff}} | \Psi_a \rangle$ , а переходу  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$  матричный элемент  $\langle \psi_a | D_{\text{eff}} | \psi_b \rangle$ . Для систем с центром инверсии в силу правил отбора по четности  $\langle \psi_a | D_{\text{eff}} | \psi_b \rangle = 0$ , что и обуславливает малую интенсивность коротковолнового плеча по сравнению с основной полосой.

С увеличением параметра двойного обмена  $P$ , что соответствует ослаблению вибронного взаимодействия, интенсивность полосы перехода  $U_-^{1/2} \rightarrow U_-^{3/2}$  уменьшается, однако главным эффектом является возгорание коротковолнового плеча, которое на языке полуклассического приближения можно отнести за счет перехода  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$  (см. рисунок, б, в). Увеличение  $P$  приводит к появлению примеси волновой функции  $\psi_b$  ( $r$ ) в адиабатической волновой функции  $x_+^{3/2}$  ( $r, q$ ) в области  $q \approx q_b$ . При этом запрет по четности с перехода  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$ , происходящего вблизи точки  $q_b$ , частично снимается, что и обуславливает возгорание коротковолновой подполосы. Указанное примешивание наиболее интенсивно при  $q < q_b$ , что приводит к отклонению от принципа Франка—Кондона (вертикальности перехода). Поэтому максимум коротковолновой подполосы смещен влево относительно частоты франк-кондоновского перехода. Из рисунка, б, в видно, что коротковолновая подполоса обладает большей полушириной по сравнению с длинноволновой. С точки зрения полуклассического приближения этот эффект связан с более сильным изменением адиабатического потенциала для перехода  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$ , по сравнению с переходом  $U_-^{1/2} \rightarrow U_-^{3/2}$ .

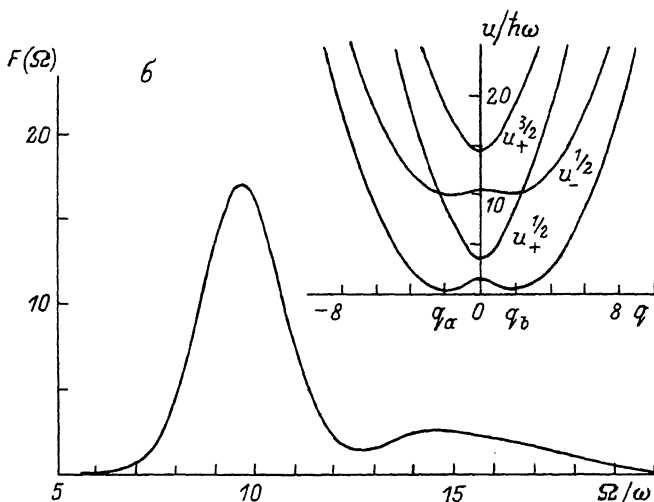
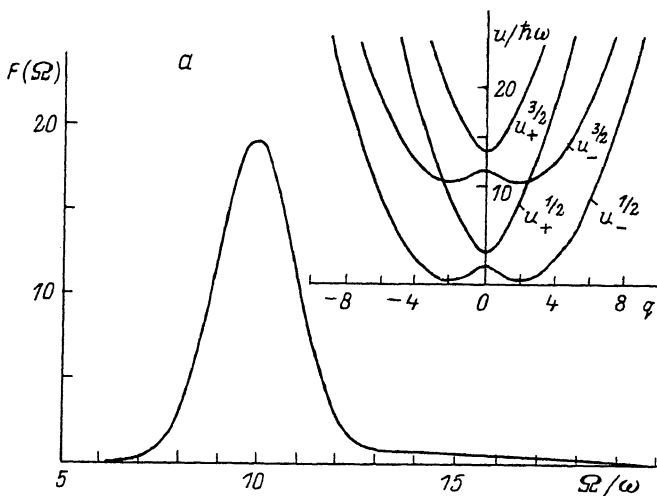
Подчеркнем, что приведенные рассуждения являются сугубо качественными, поскольку они основаны на полуклассическом рассмотрении движения ядер, в то время как при  $P \sim V^2$ , что соответствует промежуточной вибронной связи, существенными являются квантовые эффекты.

Ситуацию, изображенную на рисунке з, можно условно отнести к случаю промежуточной связи ( $P < V^2 < 2P$ ). В этом случае лист  $U_-^{1/2}$  обладает двумя минимумами, а лист  $U_-^{3/2}$  — единственным минимумом. Спектр состоит из колоколообразной (но не гауссовской) полосы перехода  $U_-^{1/2} \rightarrow U_-^{3/2}$  и слабовыраженного максимума, связанного с переходом  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$ . При дальнейшем уменьшении эффективной вибронной связи (см. рисунок д), в спектре остается только одна полоса, соответствующая переходу  $U_-^{1/2} \rightarrow U_-^{3/2}$ , а коротковолновый максимум исчезает. В случае слабой связи движение ядер локализовано вблизи точки  $q = 0$  на всех листах потенциальной поверхности. В силу отмеченного выше правила чередования четности туннельных состояний для различных спинов системы полосе перехода  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$  соответствует электронный переход  $\psi_+ \rightarrow \psi_+$ , запрещенный правилами отбора по четности. Это соображение объясняет отсутствие коротковолнового максимума в случае слабой и его малую интенсивность в случае промежуточной связи.

Рассматривая спин-запрещенные переходы, уместно сделать следующее терминологическое замечание. Подполосы, соответствующие переходу  $U_-^{1/2} \rightarrow U_+^{3/2}$  так же как и полосы разрешенных переходов, уместно назвать межвалентными полосами или полосами переноса электрона. В противоположность этому подполосы переходов  $U_-^{1/2} \rightarrow U_-^{3/2}$  не связаны с изменением локализации «лишнего» электрона, поэтому их нельзя назвать полосами переноса заряда, и появление таких полос спин-запрещенного типа является спецификой многоэлектронных кластеров СВ.

Исследование оператора эффективного дипольного момента показывает, что запрещенные по спину переходы поляризованы перпендикулярно оси  $C_4$  ( $\sigma$ -поляризация). С другой стороны, разрешенные переходы обладают  $\pi$ -поляризацией. Этот вывод о поляризации не ограничивается моделью  $D_{4h}$  кластера, а справедлив для всех систем, обладающих осями  $C_n$ , где  $n \geq 3$ . Отмеченные поляризационные зависимости способствуют идентификации спин-запрещенных переходов в монокристаллах.

В заключение отметим, что исследование спин-запрещенных полос дает возможность определения параметра вибронного взаимодействия  $V$  и двойного



Оптические полосы спин-запрещенных переходов в димерах смешанной валентности.

$\nu=2, J=3.3, P=1$  (a), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 8 (д).

обмена  $P$ . Эта информация дополняет такую, полученную из анализа формы разрешенных переходов. Кроме того, положение главного максимума спин-запрещенной полосы дает информацию о величине параметра гайзенберговского обмена  $J$ , которую невозможно получить из эксперимента по спин-разрешенным полосам.

Разумеется, наблюдение полос спин-запрещенных переходов с малой интенсивностью в поликристаллах возможно только при достаточно сильном гайзенберговском обмене, когда они изолированы от полос разрешенных переходов.

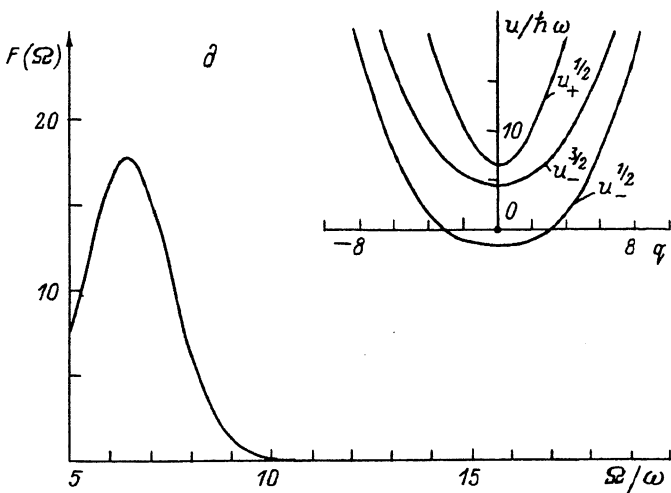
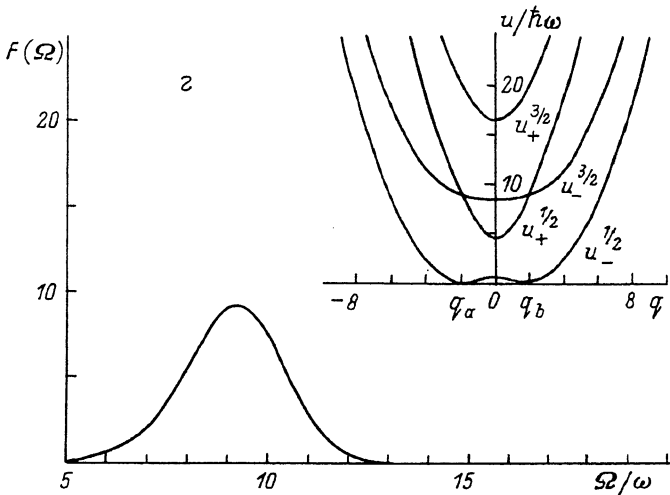
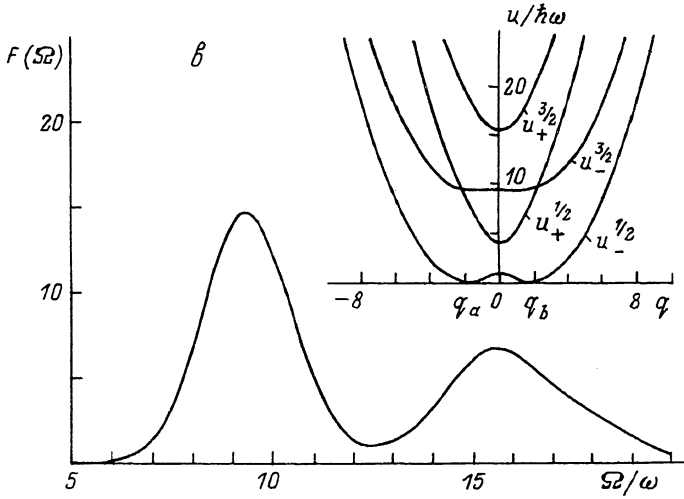


Рис. (продолжение).



Список литературы

- [1] Wong K. Y., Schatz P. N. // *Progress in Inorganic Chemistry*, 1981. V. 28. P. 369.
- [2] Bersuker I. B., Borshch S. A. // *Advances in Chemical Physics* / Ed. I. Prisorine and A. Rice. 1992. V. 81. P. 703.
- [3] Blondin G., Girerd J.-J. // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. P. 1359.
- [4] Tsukerblat B. S., Palii A. V., Gamurar V. Ya., Beremgolts A. S., Kishinevsky H. M. // *Phys. Lett. A.* 1991. V. 158. P. 341.
- [5] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1986. V. 135. P. 189.

Государственный университет  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
9 октября 1992 г.

---