

электронной плотности и смещениями ионов ближайшего окружения, возникающих в результате возбуждения электрона дефекта.

Расчитанные величины смещений ионов качественно согласуются с результатами полуэмпирического расчета [10]. Расхождения могут быть связаны с малым размером кластера, известными недостатками парных потенциалов. Другим направлением уточнения модели может быть принятый в оболочечной модели ионный характер соединения, т. е. учет делокализации электронного заряда кислорода [1, 11].

В заключение авторы благодарят А. Б. Соболева за помощь в разработке квантовохимических программ.

Список литературы

- [1] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2610—2615.
- [2] Vail J. M. // *Phyl. Magazin B*. 1985. V. 51. N 2. P. 101—106.
- [3] Skriver H. L. *The LMTO Method*. Berlin, Springer, 1984.
- [4] Herman F., Williams A. R., Johuson K. H. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 52. N 9. P. 3508—3522.
- [5] Brescansin L. M., Ferraira L. G. // *Phys. Rev.* 1979. V. B20. P. 3415—3421.
- [6] Perdew J. P., Levy M. // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. N 20. P. 1884—1887.
- [7] Perdew J. P., Norman M. R. // *Phys. Rev.* 1986. V. B26. N 10. P. 5445—5450.
- [8] Vosko S. H., Wilk I., Nusar M. // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. P. 1200—1211.
- [9] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Еромошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1987. 287 с.
- [10] Hallifarton L. E., Cowan D. L., Holroyd L. V. // *Phys. Rev.* 1985. V. B12. N 8. P. 3408—3419.
- [11] Лобач В. А., Кулябин Б. Е., Медведева Н. И., Жуков В. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2238—2240.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
14 декабря 1988 г.

УДК 538.11

Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989

ПОЛОСЫ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ НА ДИМЕРНЫХ КЛАСТЕРАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В СЛУЧАЕ МАЛОГО ПЕРЕНОСА

А. В. Палий, Б. С. Цукерблат

В работах [1, 2] метод неупругого рассеяния нейтронов (НРН) был впервые применен для прямого спектроскопического измерения обменного взаимодействия в кластерах переходных металлов. В работе [3] было предложено использовать метод НРН для исследования двойного обмена [4] в димерных системах смешанной валентности (СВ). Расчеты спектров НРН в [3] основаны на модели статического кристаллического поля и справедливы в случае предельно малого электронно-колебательного взаимодействия. Можно ожидать, что взаимодействие с колебаниями приведет к появлению широких электронно-колебательных полос в спектрах НРН. Ниже изложены результаты расчета полос НРН димером, состоящим из ионов с незаполненными d -оболочками (d^2-d^1) в предельном случае малого переноса электрона, когда возможно аналитическое решение электронно-колебательной задачи.

1. Рассмотрим димерные кластеры $a(d^2)-b(d^1)$ и $a(d^1)-b(d^2)$, состоящие из разновалентных ионов a и b . Межионное обменное взаимодействие приводит к двум уровням энергии $E(s) = \mathcal{J}S(S+1)$ ($S=1/2$,

$3/2$ — значения спина димера, \mathcal{J} — обменный параметр), разделенным щелью $3\mathcal{J}$. Уровни $E(S)$ двукратно вырождены, поскольку локализации $a(d^2) - b(d^1)$ и $a(d^1) - b(d^2)$ энергетически эквивалентны. Туннельный перенос электрона (двойной обмен) расщепляет мультиплеты димера с локализованными электронами на обменно-туннельные состояния. Взаимодействие с колебаниями смешивает обменно-туннельные состояния внутри каждого спинового мультиплета, приводя к псевдоэффекту Яна—Теллера [5]. Поскольку электронно-колебательная задача псевдоэффекта Яна—Теллера аналитически не решается, расчет спектров НРН при произвольных значениях электронно-колебательного взаимодействия и переноса электрона может быть проведен лишь численно. Существенное упрощение задачи, позволяющее получить аналитическое выражение для частотной зависимости сечений рассеяния (форм-функций полос НРН),

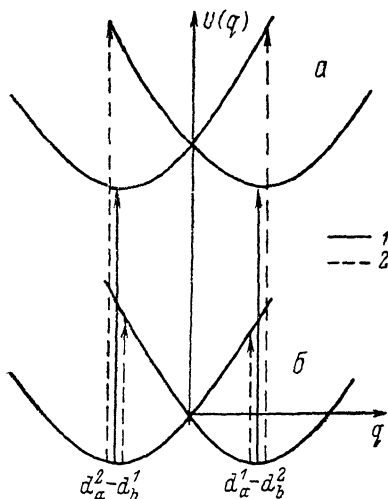


Рис. 1. Адиабатические потенциалы димера $d^2 - d^1$. Переходы при НРН: внутривалентные (1) и межвалентные (2). $S=3/2$ (а), $1/2$ (б).

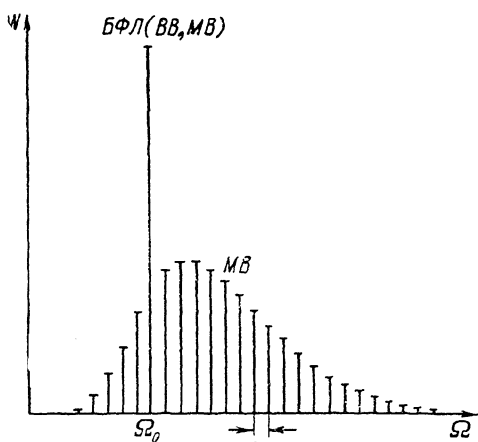


Рис. 2. Спектр НРН, соответствующий переходу $S=1/2 \rightarrow S'=3/2$.

Масштаб интенсивностей произволен.

достигается в случае малого переноса. При этом свойства системы приближенно описываются волновыми функциями локализованных состояний. Взаимодействие с колебаниями в состояниях со спином $S=1/2$ и $S=3/2$ приводит к двухъямным адиабатическим потенциалам (рис. 1), минимумы которых соответствуют двум возможным локализациям «лишнего» электрона. Волновые функции с определенными локализациями a и b и спином S имеют вид

$$\Psi_{n^{(b)}}^{a^{(b)}}(S) = \Phi^{a^{(b)}}(S) \Phi_n(q(\vec{r})q), \quad (1)$$

где $\Phi^{a^{(b)}}(S)$ — электронные волновые функции, Φ_n — волновые функции гармонических осцилляторов, n — колебательное квантовое число, q — безразмерная нормальная координата (о выборе нормальных координат см. в [5]), $q_0 = v/\hbar\omega$ — ее равновесное значение, v — константа электронно-колебательной связи, ω — частота колебания.

2. Спектр НРН содержит вклад от «внутривалентных» переходов между состояниями с одинаковой локализацией и вклад от «межвалентных» переходов с изменением локализации. Расчет, выполненный на основе волновых функций (1) с помощью техники теории многофононных переходов [6], показывает, что формы полос в спектре определяются двумя параметрами теории: квадратом разности положений минимумов адиабатических потенциалов $(\Delta q)^2 = 4q_0^2 = 4v^2/\hbar^2\omega^2$ и величиной $\nu = a_0 Q_x/\sqrt{2}$, где a_0 — амплитуда нулевых колебаний осциллятора, $\hbar Q_x$ — проекция потерянного нейтроном импульса на ось кластера. Параметр $(\Delta q)^2$ определяется величиной электронно-колебательной связи и для рассматриваемых

мой системы составляет $\sim 1 \div 10$. Типичные значения Q_z , используемые в эксперименте — $0.1 \div 3 \text{ \AA}^{-1}$ [1, 2], амплитуда нулевых колебаний составляет $\sim 0.02 \div 0.05 \text{ \AA}$. Поэтому параметр $\nu \ll 1$. Для сечений внутривалентных (ВВ) и межвалентных (МВ) переходов получаются следующие приближенные (при $\nu \ll 1$) выражения:

$$\begin{aligned} W_{\text{ВВ}}(S, S') &= |F|^2 [C_1(S, S') \Pi(a_{\text{ВВ}}, \Omega) + C_2(S, S') \cos(Q_z R)], \\ W_{\text{МВ}}(S, S') &= |f|^2 C_3(S, S') \Pi(a_{\text{МВ}}, \Omega), \end{aligned} \quad (2)$$

где F — магнитный форм-фактор (его выражение через одноэлектронные матричные элементы приведено в [3]); $f = \langle \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) | e^{iQz} | \varphi(\mathbf{r}) \rangle$ — межцентровый одноэлектронный матричный элемент; $\varphi \equiv \varphi_{xy}$ — одноэлектронная d -функция основного состояния тетрагонального кристаллического поля; R — расстояние между ионами; $C(S, S')$ — численные множители, значения которых для краткости не приводятся. Величина $\Pi(a, \Omega)$ описывает частотный спектр с колоколообразной, но не симметричной огибающей [6, 7]

$$\begin{aligned} \Pi(a, \Omega) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{a}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta}{2} \right) + \frac{n\beta}{2} \right] \times \\ &\times I_n \left[\frac{a}{2 \operatorname{sh}(\beta/2)} \right] \delta(\Omega - n\omega - \Omega_0), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\beta = \hbar\omega / K_B T$, $\Omega_0 = 0.3J$. Эта частотная зависимость известна в оптике примесных центров под названием «пекариан», и ее форма определяется параметром тепловыделения a (параметром стоксовых потерь). В нашем случае $a_{\text{ВВ}} = a_0^2 Q_z^2$, $a_{\text{МВ}} = 4\nu^2 / \hbar^2 \omega^2 + a_0^2 Q_z^2$.

Поскольку $a_{\text{ВВ}} \ll a_{\text{МВ}}$, межвалентные переходы при сильном янтеллеровском взаимодействии дают широкую электронно-колебательную полосу, что соответствует случаю сильного тепловыделения, а для внутривалентных переходов реализуется случай слабого тепловыделения, при котором заметной интенсивностью обладает только бесфононная линия (БФЛ). Суммарный спектр, отвечающий переходу $S \rightarrow S'$, представляет собой полосу с полушириной $\delta\Omega = 2\omega \sqrt{\ln(2) a_{\text{МВ}} \operatorname{cth}(\beta/2)}$, а вклад в БФЛ дают как межвалентные, так и внутривалентные переходы (рис. 2). Кроме того, как видно из формул (2), (3), интенсивность БФЛ не описывается стандартным выражением для фактора Дебая—Валлера [7], а имеет более сложный вид

$$\begin{aligned} W_0 &= |F|^2 \left\{ C_1 \exp \left[-\frac{a_{\text{МВ}}}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta}{2} \right) \right] + C_2 \cos(Q_z R) \right\} + \\ &+ C_3 |f|^2 \exp \left[-\frac{a_{\text{ВВ}}}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta}{2} \right) \right], \end{aligned}$$

причем эту интенсивность можно менять, наблюдая нейтроны, рассеянные под разными углами.

Список литературы

- [1] Furrer A., Güdel H. V. // J. Maga. Magn. Mater. 1979. V. 14. N 2. P. 256—264.
- [2] Güdel H. V., Furrer A. // Molec. Phys. 1977. V. 33. N 5. P. 1335—1344.
- [3] Паллий А. В., Белицкий М. И., Файнзильберг В. Е., Цукерблат Б. С. // Теор. эксп. хим. 1988. Т. 24. № 4. С. 392—398.
- [4] Anderson P. W., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. N 2. P. 675—681.
- [5] Fulton R. L., Gouterman M. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 3. P. 1059—1071.
- [6] Перлин Ю. Е. // УФН. 1963. Т. 80. С. 553.
- [7] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974.