09,04,05

Обменные и обменно-релятивистские эффекты в возбужденных состояниях $3d$-ионов в кристаллах

© А.С. Москвин

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Использование простейших спиновых гамильтонианов типа Гейзенберга или Дзялошинского–Мория, традиционных для основных орбитально-невырожденных состояний, не позволяет корректно описать особенности обменных и обменно-релятивистских взаимодействий для возбужденных состояний $3d$- и $4f$-ионов в кристаллах. Нами рассмотрен обобщенный гамильтониан обменного и сверхобменного взаимодействий, который в рамках единого подхода позволяет учесть эффекты орбитального (квази)вырождения, обменный механизм переноса возбуждения. Рассмотрен новый механизм обменно-релятивистских взаимодействий „спин–чужая орбита", в частности, спин-орбитальный аналог взаимодействия Дзялошинского–Мория и его проявление в циркулярной магнитооптике слабых ферромагнетиков.

Работа выполнена при поддержке Программы 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.A03.21.0006, и проектов № 2277 и № 5719 Министерства образования и науки Российской Федерации.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47605.18F

1. Введение

Оптические и особенно магнитооптические свойства соединений на основе $3d$- и $4f$-ионов определяются как свойствами оптически активного центра, так и его взаимодействиями с основными и возбужденными состояниями соседних ионов. В последние годы также активно изучаются оптически индуцированные магнитные фазовые превращения, связанные со специфическими магнитными свойствами и взаимодействиями для возбужденных состояний $3d$-ионов в кристаллах. К сожалению, анализ обменных и обменно-релятивистских взаимодействий в возбужденных состояниях при этом чаще всего сводится к использованию спиновых гамильтонианов типа Гейзенберга или Дзялошинского–Мория, традиционных для основных орбитально-невырожденных состояний.

Такие подходы не позволяют учесть многие особенности возбужденных состояний, связанные прежде всего с наличием орбитального вырождения и существенным отличием численных значений, а иногда и знака, параметров взаимодействий от значений, типичных для основных состояний.

В данной работе мы рассмотрим наиболее общие операторные формы обменных и обменно-релятивистских взаимодействий, позволяющие дать адекватное описание соответствующих эффектов как для основных, так и для возбужденных состояний.

2. Обменные взаимодействия в возбужденных состояниях $3d$-ионов в кристаллах

2.1. Прямое обменное взаимодействие

Наиболее общим, последовательным и эффективным методом описания обменного взаимодействия ионов с незаполненными $3d$- и $4f$-оболочками является метод неприводимых тензорных операторов, или алгебра Рака, впервые использованный 50 лет назад в работе [1] (см. также работы [2–5]. Так, гамильтониан прямого обменного взаимодействия двух ионов с электронными конфигурациями $n_1l_1^{N_1}$ и $n_2l_2^{N_2}$ может быть представлен в виде

$$\hat{V}_{\text{ex}}(1,2) = \sum I^*(f_1l_1l_1f_2l_2l_2|b_1b_2b\beta) \times \left[\hat{W}^{ab_1}(l_1l_1) \times \hat{W}^{ab_2}(l_2l_2)\right]^b_\beta, \qquad (1)$$

где

$$\left[\hat{W}^{ab_1} \times \hat{W}^{ab_2}\right]^b_\beta = \sum_{\alpha\beta_1\beta_2} \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta \end{bmatrix} (-1)^\alpha \hat{W}^{ab_1}_{\alpha\beta_1} \hat{W}^{ab_2}_{-\alpha\beta_2}$$

есть неприводимое тензорное произведение двойных тензорных операторов ранга b в орбитальном пространстве и обычное скалярное произведение в спиновом пространстве, [:::] — коэффициенты Клебша–Гордана.

С учетом кинетического и потенциального вкладов обменные параметры могут быть представлены в виде:

$$I(f_1l_1l_1f_2l_2l_2|b_1b_2b\beta) = \sum_{\beta_1,\beta_2} \sum_{m_1,m_1',m_2,m_2'} [l_1l_2]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta \end{bmatrix} \times (-1)^{l_1-m_1} \begin{pmatrix} l_1 & b_1 & l_1 \\ -m_1 & \beta_1 & m_1' \end{pmatrix} (-1)^{l_2-m_2} \begin{pmatrix} l_2 & b_2 & l_2 \\ -m_2 & \beta_2 & m_2' \end{pmatrix} \times \left\{ \frac{t(f_1l_1m_1|f_2l_2m_2')t(f_2l_2m_2|f_1l_1m_1')}{U} - \frac{1}{2} J(f_1l_1m_1f_2l_2m_2|f_2l_2m_2'f_1l_1m_1') \right\}, \qquad (2)$$

где U — средняя энергия переноса, $J(f_1l_1m_1f_2l_2m_2|f_2l_2m_2'f_1l_1m_1')$ — гейзенберговский обменный интеграл, $(:::)$ — коэффициент Вигнера. Пренебрежение межконфигурационными эффектами и смешиванием термов ^{2S+1}L приводит к четным значениям $(b_1 + b_2)$ и b.

Несмотря на сложный вид обменных параметров, они имеют простую зависимость от направления радиуса-вектора пары $\mathbf{R}_{12}$:

$$I(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b \beta) = J(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b) C^b_\beta(\mathbf{R}_{12}), \quad (3)$$

где обменные параметры $J(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b)$ зависят от $|\mathbf{R}_{12}|$, $C^b_\beta(\mathbf{R}_{12})$ — сферическая тензорная гармоника.

Оператор обменного взаимодействия в неприводимой тензорной форме существенно отличается от простейшего оператора гайзенберговского обмена вида

$$\hat{V}^{(H)}_{\text{ex}} = 2I(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (4)$$

и может быть назван обобщенным гамильтонианом обменного взаимодействия. Этот оператор так же, как и его упрощенный вариант (4), сохраняет величину суммарного спина пары $\mathbf{S}_{12} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ и его проекцию. Однако в отличие от $\hat{V}^{(H)}_{ex}$ новый оператор может менять величину спина отдельного центра S_1 (или S_2), то есть фактически он может приводить к смешиванию различных спиновых состояний центра. Кроме того, обобщенный обменный гамильтониан является сложным орбитальным оператором с бесспиновой ($a = 0$) и спин-зависимой ($a = 1$) частью. Тензорная структура бесспинового или чисто орбитального обмена существенно отличается от операторной структуры кулоновского взаимодействия, где $b = b_1 + b_2$. Слагаемое $a = 0$ соответствует бесспиновому, чисто орбитальному изотропному и анизотропному обмену. В частности, слагаемые с $b_1 = b_2 = 1$; $b = 0$ и $b_1 = b_2 = 2$; $b = 0$ сводятся к изотропному билинейному $\hat{V}_{11} = I_{11}(\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2)$ и биквадратичному $\hat{V}_{22} = I_{22}(\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2)^2$ орбитальному обмену, если учесть, что

$$\left[\hat{W}^{01}_{f_1}(n_1 l_1) \times \hat{W}^{01}_{f_2}(n_2 l_2)\right]^0_0 = (\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2), \quad (5)$$

$$\left[\hat{W}^{02}_{f_1}(n_1 l_1) \times \hat{W}^{02}_{f_2}(n_2 l_2)\right]^0_0 = (\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2) + (\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2)^2. \quad (6)$$

Слагаемые с $a = 1$ дают спин-зависимый обмен, который при $b_1 = b_2 = b = 0$ сводится к обычному гейзенберговскому обмену (4), но только при фиксированных значениях $L_1 S_1$ и $L_2 S_2$. При $b = 0$ мы приходим к пространственно изотропной обменной связи.

Гамильтониан (1) включает недиагональные слагаемые с $L_1 S_1 \neq L'_1 S'_1$, $L_2 S_2 \neq L'_2 S'_2$, ответственные, в частности, за обменно-индуцированный перенос энергии [6], давыдовское расщепление и эффекты смешивания термов. Обменный гамильтониан (1) может быть легко обобщен на описание межконфигурационных эффектов $(n_1 l_1 - n'_1 l'_1,\ n_2 l_2 - n'_2 l'_2)$, в частности, эффектов смешивания пространственной четности, имеющих важное значение для расчета спин-зависимой электрической поляризации и магнитоэлектрических эффектов [7].

2.2. Сверхобменное взаимодействие

Гамильтониан сверхобменного взаимодействия двух ионов с электронными конфигурациями $n_1 l_1^{N_1}$ и $n_2 l_2^{N_2}$ через промежуточный немагнитный ион — лиганд — имеет то же самое выражение (1), что и для прямого обмена, однако со специфической зависимостью обменных параметров от геометрии сверхобмена [4,5,8]:

$$I(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b \beta) = \sum_{k_1 k_2} J(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 k_1 k_2 b) \times \left[C^{k_1}(\mathbf{R}_{10}) \times C^{k_2}(\mathbf{R}_{20})\right]^b_\beta. \quad (7)$$

Если мы пренебрегаем межконфигурационными эффектами для магнитных катионов, $(b_1 + b_2)$ и $(k_1 + k_2)$ — четные числа. Для сверхобменного взаимодействия, связанного с определенной $n_0 l_0$-оболочкой лиганда, мы приходим к четным числам k_1 и k_2, подчиняющимся правилу треугольника: $k_{1,2} \leq 2l_0$. Для механизма, связанного с межконфигурационным $n_0 l_0 \to n'_0 l'_0$ возбуждением $|l_0 - l'_0| \leq k_{1,2} \leq (l_0 + l'_0)$, тогда как четность $k_{1,2}$ совпадает с четностью $(l_0 \pm l'_0)$. Кроме того,

$$|k_1 - k_2| \leq b \leq k_1 + k_2, \quad |b_{1,2} - c| \leq k_{1,2} \leq b_{1,2} + c,$$
$$|l_0 - l'_0| \leq c \leq l_0 + l'_0,$$

а $k_{1,2} + l_0 + l'_0$, $b_{1,2} + k_{1,2} + c$, $b_1 + b_2$ являются четными числами.

При $b = 0$ мы получаем пространственно изотропную сверхобменную связь с обменными параметрами, зависящими от геометрии сверхобмена следующим образом:

$$I(b_1 b_2 00) = \sum_{k_1 k_2} (-1)^{k_1} [k_1]^{-1/2} \delta_{b_1 b_2} \delta_{k_1 k_2} \times J(b_1 b_2 k_1 k_2 0) P_{k_1}(\cos\theta_{12}), \quad (8)$$

так как

$$\left[C^{k_1}(\mathbf{R}_{10}) \times C^{k_2}(\mathbf{R}_{20})\right]^0_0 = (-1)^{k_1} [k_1]^{-1/2} (C^{k_1}(\mathbf{R}_{10}) C^{k_1}(\mathbf{R}_{20})) \times \delta_{k_1 k_2} = (-1)^{k_1} [k_1]^{-1/2} \delta_{k_1 k_2} P_{k_1}(\cos\theta_{12}). \quad (9)$$

Для типичных лигандов с валентной p-оболочкой $l_0 = 1$, $l'_0 = 0$ мы приходим к простой угловой зависимости:

$$I(b_1 b_2 00) = \delta_{b_1 b_2} \Bigg(J(b_1 b_1 000) - \frac{1}{\sqrt{3}} J(b_1 b_1 110) \cos\theta_{12} + \frac{1}{\sqrt{5}} J(b_1 b_1 220) \frac{3\cos^2\theta_{12} - 1}{2} \Bigg) = \delta_{b_1 b_2} \left[\alpha(b_1) + \beta(b_1)\cos\theta_{12} + \gamma(b_1)\cos^2\theta_{12}\right], \quad (10)$$

где первое и третье слагаемые определяют вклад внутриконфигурационных эффектов, а второе – вклад межконфигурационных $np - n's$-эффектов.

Гамильтониан обменного взаимодействия двух nd-ионов с электронными конфигурациями $t^{n_1}_{2g} e^{n_2}_g$, типичными для сильного кристаллического поля, имеет достаточно сложный вид [4,5,9]:

$$\hat{V}_{\text{ex}}(1,2) = \sum_{a\gamma_1,\gamma_2} I^*(f_1\Gamma_1\Gamma_1' f_2\Gamma_2\Gamma_2'|\gamma_1\gamma_2\gamma\nu)$$
$$\times \left[\hat{W}^{a\gamma_1}(\Gamma_1\Gamma_1') \times \hat{W}^{a\gamma_2}(\Gamma_2\Gamma_2')\right]^{\gamma}_{\nu}, \qquad (11)$$

где

$$\left[\hat{W}^{a\gamma_1} \times \hat{W}^{a\gamma_2}\right]^{\gamma}_{\nu} = \sum_{\alpha\nu_1\nu_2} \begin{bmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma \\ \nu_1 & \nu_2 & \nu \end{bmatrix} (-1)^{\alpha} \hat{W}^{a\gamma_1}_{\alpha\nu_1} \hat{W}^{a\gamma_2}_{-\alpha\nu_2}$$

есть тензорное произведение двойных тензорных операторов, являющееся скаляром в спиновом пространстве и тензором ранга γ в орбитальном пространстве. Отметим, что волновые функции и тензорные операторы заданы в (11) в локальных системах координат. Для ян-теллеровских ионов E-типа (Cu^{2+}, Mn^{3+}) можно использовать псевдоспиновый формализм с состояниями $|E2\rangle$ и $|E0\rangle$, приписываемыми $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$ состояниям псевдоспина $\tau = 1/2$. Орбитальные части операторов $\hat{W}^{aE}$ могут быть заменены следующим образом:

$$\hat{W}^{aA_1}_0 \Rightarrow \hat{1}; \qquad \hat{W}^{aE}_0 \Rightarrow \hat{\tau}_z; \qquad \hat{W}^{aE}_2 \Rightarrow \hat{\tau}_x. \qquad (12)$$

После такого преобразования гамильтониан (1) дает обобщение псевдоспинового гамильтониана Кугеля–Хомского [10].

С учетом кинетического и потенциального вкладов обменные параметры могут быть представлены в виде:

$$I(f_1\Gamma_1\Gamma_1' f_2\Gamma_2\Gamma_2'|\gamma_1\gamma_2\gamma\nu) = \sum [\gamma_1\gamma_2]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma \\ \nu_1 & \nu_2 & \nu \end{bmatrix}^*$$
$$\times (-1)^{j(\Gamma_1)-\mu_1} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \gamma_1 & \Gamma_1' \\ -\mu_1 & \nu_1 & \mu_1' \end{pmatrix} (-1)^{j(\Gamma_2)-\mu_2} \begin{pmatrix} \Gamma_2 & \gamma_2 & \Gamma_2' \\ -\mu_2 & \nu_2 & \mu_2' \end{pmatrix}$$
$$\times \left\{ \frac{t(f_1\Gamma_1\mu_1|f_2\Gamma_2'\mu_2')t(f_2\Gamma_2\mu_2|f_1\Gamma_1'\mu_1')}{U} \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2} J(f_1\Gamma_1\mu_1 f_2\Gamma_2\mu_2|f_2\Gamma_2'\mu_2' f_1\Gamma_1'\mu_1') \right\}. \qquad (13)$$

Легко видеть, что при учете только внутриконфигурационных эффектов ($\Gamma_1 = \Gamma_1'$, $\Gamma_2 = \Gamma_2'$) обменные параметры обращаются в нуль, если $j(\Gamma_1) + j(\Gamma_2)$ нечетно.

2.3. Критический анализ обобщенного (сверх)обменного гамильтониана

Несмотря на сложный вид обобщенного гамильтониана (сверх)обменного взаимодействия, он получен в рамках хотя и стандартных, но достаточно грубых приближений. Так, при выводе обобщенных гамильтонианов (1) и (2) мы ограничились учетом только одночастичного переноса в частично заполненные подоболочки. Как показано в работах [4,11] учет межэлектронных взаимодействий в кинетическом обмене приводит к заметной перенормировке величин обменных интегралов, особенно важной с учетом частичной компенсации вкладов кинетического и потенциального обмена. Не приводя деталей, ограничимся результатами расчета обменных интегралов для основных и возбужденных состояний ионов Mn^{2+} в $KMnF_3$: $I(^6A_1 - {}^6A_1) = 2.5\,\text{K}$ (экспериментальное значение 3.5 K); $I(^4A_1 - {}^6A_1) = 1.8\,\text{K}$; $I(^4A_1 - {}^4A_1) = 1.5\,\text{K}$. Для параметра K, определяющего амплитуду вероятности обменного переноса энергии возбуждения $^4A_1$ с одного иона на другой, а также и энергетическую структуру уровней возбужденного $(^4A_1 - {}^6A_1)$-состояния пары

$$\Delta E = \frac{1}{2} I(^4A_1 - {}^6A_1)$$
$$\times \left[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)\right] \pm KS(S+1),$$

где S — полный спин пары, получено значение $K = 1.4\,\text{K}$. Кстати, при этом для величины $I' = I(^4A_1 - {}^6A_1) + K$ в паре $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ в изоструктурном $KMnF_3$ диамагнетике $RbMnF_3$ получено значение $I' = 3.2\,\text{K}$, близкое к экспериментальному значению этой величины (3.5 K [12]). Мы видим, что даже для орбитально невырожденных состояний обменные параметры в основном и возбужденном состоянии могут заметно отличаться.

Учет переноса электрона в пустые подоболочки особенно важен для таких ионов как Cr^{3+} с конфигурацией t^3_{2g}. Соответствующие вклады в обменные интегралы для пар Cr^{3+}–Cr^{3+} и Fe^{3+}–Cr^{3+} имеют вид

$$\Delta I_{\text{CrCr}} = -\frac{\Delta E(35)}{6U} \frac{t^2_{\sigma\pi}}{U} \sin^2\theta,$$

$$\Delta I_{\text{FeCr}} = -\frac{\Delta E(35)}{10U} \left[\frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma} cos\theta)^2}{U} + \frac{t^2_{\sigma\pi}}{U} \sin^2\theta\right], \quad (14)$$

где t_{ss}, $t_{\sigma\sigma}$, $t_{\sigma\pi}$ — интегралы переноса электрона с участием соответствующих связей, $\Delta E(35)$ — разница энергий низкоспинового ^3E_g- и высокоспинового ^5E_g-термов конфигурации $t^3_{2g}e_g$, соответствующей иону Cr^{2+}. Очевидно, что оба вклада имеют ферромагнитный знак. В результате суммарный кинетический вклад в обменный интеграл $I(Cr^{3+}Cr^{3+})$ может даже изменить знак при некотором критическом значении угла сверхобменной связи $\theta = \theta_{cr}$.

Везде выше кинетический вклад в обменные параметры учитывался в простейшем приближении учета „средней" энергии переноса U. Это популярное приближение достаточно трудно обосновать даже для обмена в основных состояниях, тогда как для возбужденных состояний оно может привести к ошибочным оценкам не только величины, но и знака обменных параметров.

Обобщенные гамильтонианы (1) и (11) формально применимы только для анализа обменных взаимодействий в паре отдельных ионов или катион-анионных кластеров типа октаэдрических комплексов $3d$-элементов с конфигурацией $t_{2g}^{n_1}e_g^{n_2}$. Другими словами, их можно использовать для описания обменных эффектов либо в пределах одной и той же конфигурации типа $3d^n$, $t_{2g}^{n_1}e_g^{n_2}$ или нескольких конфигураций, но отличающихся всего лишь заполнением t_{2g}- и e_g-подоболочек. В частности, это относится к описанию роли обменных взаимодействий для запрещенных внутрицентровых $d-d$-переходов (crystal-field transitions), но не переходов с переносом заряда. Конечные (возбужденные) состояния для разрешенных и запрещенных внутрицентровых $p-d$-переходов с переносом заряда в комплексах переходных элементов соответствуют конфигурациям с p-дыркой, локализованной на ближайших лигандах, что приводит к существенному изменению характера обменного взаимодействия с окружением, прежде всего благодаря „включению“ сильного $p-d$-обмена. Межцентровые $d-d$-переходы с переносом заряда типа $d^n-d^n \to d^{n+1}-d^{n-1}$ приводят к изменению электронных конфигураций двух центров. Отметим, что именно переходы с переносом заряда формируют полосу фундаментального поглощения в подавляющем числе соединений типа окислов $3d$-элементов [13–16].

Выше мы не рассматривали эффектов взаимодействия с решеткой, молчаливо предполагая применимость модели „замороженной“ (quenched) решетки как при расчетах обменного взаимодействия, так и при описании возбужденных электронных состояний. Роль электрон-решеточного взаимодействия не ограничивается только снятием запрета с внутрицентровых $d-d$-переходов. Эффекты электрон-решеточной поляризации приводят к релаксации быстрого „франк-кондоновского“ оптического возбуждения с возможным формированием устойчивых электрон-дырочных (EH) пар. Особенно важным этот эффект является для возбуждений с переносом заряда, представляющих собой „гигантскую“ зарядовую флуктуацию. Так, минимальная энергия, необходимая для рождения EH-пары путем прямого франк-кондоновского оптического перехода с переносом заряда в родительских купратах, то есть оптическая щель, составляет $E_{\text{gap}}^{\text{opt}} \approx 1.5-2\,\text{eV}$. Эффекты электрон-решеточной релаксации приводят либо к распаду EH-пары (EH-рекомбинации), либо к образованию метастабильного EH-димера, устойчивость которого поддерживается локальной деформацией решетки и электронной поляризацией окружения. Энергия метастабильного EH-димера определяет „адиабатическую“, или „термическую“, щель с переносом заряда E_{gap}^{th}, которая может существенно отличаться от оптической щели. В родительских купратах типа La_2CuO_4 эта щель имеет удивительно малую величину порядка 0.4 эВ [17]. Очевидно, что корректный анализ роли обменных эффектов должен включать учет эффектов электрон-решеточного взаимодействия.

На практике часто обменное взаимодействие (4) рассматривают классически, заменяя операторы спина $\hat{\mathbf{S}}$ на классические векторы $\mathbf{S}$. Очевидно, что это может приводить к ошибкам, особенно существенным для квантовых спинов $s = 1/2$. Так, точная квантовая энергия состояний пары обменносвязанных спинов S_1 и S_2 с полным спином пары S_{12} ($|S_1 - S_2| \le S_{12} \le S_1 + S_2$) равна

$$E(S_{12}) = \frac{I_{12}}{2}\left[S_{12}(S_{12}+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)\right],$$

что дает для состояний с максимальным и минимальным спином $E(S_1+S_2) = I_{12}S_1S_2$ и $E(S_1-S_2) = -I_{12}S_2 \times (S_1+1)$ (при $S_1 \le S_2$) соответственно, тогда как для их классических аналогов — ферро- и антиферромагнитного состояний — получаем $E(FM) = I_{12}S_1S_2 = E(S_1+S_2)$, но $E(AFM) = -I_{12}S_1S_2 \ne E(S_1-S_2)$. Таким образом, классическая „неелевская“ антиферромагнитная аналогия для состояний с минимальным полным спином пары, строго говоря, некорректна. Так, в случае квантовых спинов $S_1 = S_2 = 1/2$ квантовая энергия синглетного состояния пары $E(S_1 - S_2 = 0) = -\frac{3}{4}I_{12}$ в три раза отличается от классической энергии антиферромагнитного состояния $E(AFM) = -\frac{1}{4}I_{12}$. Именно с этим обстоятельством связаны проблемы описания основного состояния антиферромагнетиков, хотя на практике чаще всего ограничиваются все-таки классическим неелевским описанием.

3. Обменно-релятивистские эффекты в возбужденных состояниях $3d$-ионов в кристаллах

Во втором приближения теории возмущений с участием обменного взаимодействия в форме обобщенного гамильтониана (11) и обычного спин-орбитального взаимодействия мы получаем ряд эффективных обменно-релятивистских взаимодействий, наиболее популярным среди которых является спин-спиновый антисимметричный обмен Дзялошинского–Мория [18,19], описываемый гамильтонианом

$$V_{DM} = \sum_{ij}\left(\mathbf{d}_{ij} \cdot \left[\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j\right]\right), \tag{15}$$

где $\mathbf{d}_{ij}$ — так называемый вектор Дзялошинского. Развитие теории антисимметричного обмена было стимулировано открытием нового класса магнитоупорядоченных материалов — слабых ферромагнетиков. Слабые ферромагнетики — многоподрешеточные магнетики, магнитные моменты подрешеток в которых не точно антипараллельны, а имеют, как правило, небольшой явный (overt canting) или скрытый (hidden canting) скос, приводящий к появлению суммарного магнитного момента и/или поперечному слабому антиферромагнетизму.

Кеффером [20] была феноменологически предложена и Москвиным [8] теоретически выведена для сверхобменно-связанных ионов S-типа очень простая и изящная формула связи вектора Дзялошинского с геометрией сверхобмена, полностью согласующаяся с правилами Мория [19]:

$$\mathbf{d}_{ij} = d_{ij}(\theta)[\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j], \tag{16}$$

где

$$d_{ij}(\theta) = d_1(R_i, R_j) + d_2(R_i, R_j)\cos\theta_{ij}, \tag{17}$$

$\mathbf{r}_{i,j}$ — единичные векторы в направлении связей анион–катион O–$M_{i,j}$, θ_{ij} – угол сверхобменной связи M_i–O–M_j, а параметры $d_{1,2}(R_i, R_j)$ зависят как от типа ионов M_1 и M_2, так и от расстояний катион–анион. Знак скалярного параметра $d_{ij}(\theta)$ называют знаком вектора Дзялошинского. В условиях одинаковой геометрии сверхобмена как величина, так и знак вектора Дзялошинского определяются электронной структурой ионов M_1 и M_2 [21–25]. Подчеркнем, что рассматриваемая форма вектора Дзялошинского справедлива только для магнитных ионов S-типа, т.е. ионов с орбитально невырожденным основным состоянием, в частности, $3d$-ионов с наполовину заполненными подоболочками ($3d^5$, t_{2g}^3, $t_{2g}^3 e_g^2$, $t_{2g}^6 e_g^2$).

3.1. Взаимодействия спин–чужая орбита

Обменно-релятивистские эффекты второго приближения теории возмущений с участием обменного взаимодействия в форме обобщенного гамильтониана (1), (11) и обычного спин-орбитального взаимодействия приводят к появлению нового типа эффективных спин-орбитальных взаимодействий — взаимодействию спин–чужая орбита (spin–other orbit) $\hat{V}_{\mathrm{SoO}}$, актуального для основных или возбужденных состояний с незамороженным орбитальным моментом типа T_1-, T_2-состояний d-ионов в высокосимметричном окружении. Билинейная часть $\hat{V}_{\mathrm{SoO}}$ для взаимодействия таких состояний с окружающими ионами S-типа включает изотропный и анизотропный симметричные вклады, а также анизотропный антисимметричный вклад — спин-орбитальный аналог взаимодействия Дзялошинского–Мория [26]:

$$\hat{V}_{\mathrm{SoO}} = \sum_{m>n} \lambda_{mn}^{(0)} (\mathbf{L}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_{m>n} \big(\boldsymbol{\lambda}_{mn} \cdot [\mathbf{L}_m \times \mathbf{S}_n]\big) + \sum_{m>n} \big(\mathbf{L}_m \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\lambda}}_{mn} \mathbf{S}_n\big). \tag{18}$$

Интересно, что вклад в билинейное взаимодействие $\hat{V}_{\mathrm{SoO}}$ вносит как спин-зависимый обмен (слагаемое с $a = 1$ в обобщенном гамильтониане обмена (11), так и спин-независимый, чисто орбитальный обмен (слагаемое с $a = 0$ в гамильтониане (11)). Однако спин-зависимый обмен приводит к появлению дополнительных нелинейных, квадратичных по спину слагаемых, вклад которых может быть учтен формальной заменой линейного спинового оператора $\mathbf{S}_n$ в (18) на нелинейный оператор $\mathbf{S}_{mn}$

$$\hat{S}_q(mn) = \hat{S}_q(n) + \gamma \left[\hat{V}^2\Big(S(m)\Big) \times S^1(n)\right]^1_q = \hat{S}_q(n) + \gamma \sum_{q_1,q_2} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \hat{V}^2_{q_1}\Big(S(m)\Big) S_{q_2}(n), \tag{19}$$

где $V_q^2(S)$ — спиновый неприводимый тензорный оператор ранга 2. В частности,

$$\hat{V}_0^2(S) = 2\left[\frac{(2S-2)}{(2S+3)}\right]^{1/2} \Big(3\hat{S}_z^2 - S(S+1)\Big). \tag{20}$$

Коэффициент γ в (19) рассчитывается для конкретных термов.

Изотропная часть V_{so}^{ex} в общем случае может быть представлена в виде

$$V_{so}^{ex} = \sum_{mn} \lambda(mn)\, (\mathbf{L}(m) \cdot \mathbf{S}(n)) + \sum_{m\neq n} \lambda'(mn) \Big(\mathbf{L}(m) \cdot \mathbf{S}(m)\Big) \Big(\mathbf{S}(m) \cdot \mathbf{S}(n)\Big). \tag{21}$$

Аналогично вектору Дзялошинского, для оценки параметров взаимодействия спин–чужая орбита можно воспользоваться простым соотношением

$$\lambda(mn) \approx \frac{\lambda' I'}{\Delta E_{S\Gamma}}, \tag{22}$$

где λ' и I' — константа спин-орбиты для T_1-, T_2-состояний и параметр недиагонального обмена, $\Delta E_{S\Gamma}$ — некоторая энергия возбуждения. Простые оценки показывают, что благодаря $\hat{V}_{\mathrm{SoO}}$ эффективные магнитные поля, действующие на орбитальные T_1-, T_2-состояния, например ионов Fe^{3+} в ферритах, могут достигать величин порядка $100T$ и более.

3.2. Обменно-релятивистские взаимодействия и циркулярная магнитооптика

Наиболее ярко спин-орбитальные взаимодействия спин–чужая орбита проявляются в циркулярных магнитооптических эффектах Фарадея и Керра в системах типа ферритов с магнитными ионами S-типа. Дело в том, что эти эффекты определяются орбитальными магнитными полями в возбужденных состояниях, которые в системах с ионами S-типа в отсутствие внешнего поля могут быть индуцированы только взаимодействиями спин–чужая орбита.

Циркулярная магнитооптика (циркулярное двупреломление и дихроизм) определяется аксиальным вектором гирации $\mathbf{g} = \sum_i \boldsymbol{\alpha}(i)$. Так, фарадеевское вращение Θ_F в некубических кристаллах может быть записано в виде

$$\Theta_F = A(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}), \tag{23}$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор распространения света, A — фактор, зависящий от направления распространения света и его поляризации, а также главных значений коэффициента преломления. Вектор гирации имеет те же свойства симметрии, что и магнитный момент, или вектор ферромагнетизма $\mathbf{F}$, что позволяет представить его в виде

$$\mathbf{g} = \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{F} + \overleftrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}\mathbf{H}_{\text{ext}}, \tag{24}$$

т.е. суммы ферромагнитного и диамагнитного вкладов соответственно. Однако в слабых ферромагнетиках некоторые „ортогональные“ компоненты векторов ферромагнетизма $\mathbf{F}$ и антиферромагнетизма $\mathbf{G}$ имеют одинаковые свойства симметрии, что указывает на существование в них специфического „антиферромагнитного“ вклада в вектор гирации

$$\Delta\mathbf{g} = \overleftrightarrow{\boldsymbol{\beta}}\mathbf{G}, \tag{25}$$

а значит, в магнитооптические эффекты Фарадея и Керра. Так, в орторомбических слабых ферромагнетиках — ортоферритах типа $YFeO_3$ — отличны от нуля компоненты β_{xz} и β_{zx} тензора $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\beta}}$. Соотношение $F \ll G$, типичное для слабых ферромагнетиков, указывает на, возможно, существенный антиферромагнитный вклад в вектор гирации даже при относительно малой величине компонент тензора $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\beta}}$. С учетом внешнего магнитного поля, локального и нелокального спин-орбитального взаимодействия представим вклад в вектор гирации разрешенного перехода $^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ в октаэдрическом комплексе FeO_6 как [26]:

$$\mathbf{g} = \left(\frac{n_0^2+2}{3}\right)^2 \frac{2\pi e^2 f_{AT}}{m\omega_0} \frac{\partial F_1(\omega,\omega_0)}{\partial\omega_0}$$
$$\times \Big(-N\beta_e\mathbf{H}_{\text{ext}} + \lambda_{\text{eff}}\sum_m\langle\mathbf{S}_m\rangle + \sum_{m>n}\lambda_{mn}^{(0)}\langle\mathbf{S}_n\rangle$$
$$- \sum_{m>n}[\boldsymbol{\lambda}_{mn}\times\langle\mathbf{S}_n\rangle] + \sum_{m>n}\overleftrightarrow{\boldsymbol{\lambda}}_{mn}\langle\mathbf{S}_n\rangle\Big), \tag{26}$$

где N — число кластеров FeO_6 в единице объема, f_{AT} и $\hbar\omega_0$ — сила осциллятора и энергия $^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$-перехода, $F_1(\omega,\omega_0)$ — дисперсионный фактор. Очевидно, что нетривиальный антиферромагнитный вклад в вектор гирации определяется нелокальными анизотропными спин-орбитальными взаимодействиями, то есть взаимодействиями спин−чужая орбита, причем спин-орбитальный аналог взаимодействия Дзялошинского−Мория дает вклад в антисимметричную часть тензора $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\beta}}$, а симметричное анизотропное спин-орбитальное взаимодействие — в симметричную часть тензора $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\beta}}$. Экспериментальные исследования эффекта Фарадея в слабом ферромагнетике $YFeO_3$ [27], прежде всего, зависимости $\Theta_F(\mathbf{H}_{\text{ext}})$ позволили оценить все вклады в вектор гирации ($\lambda = 0.6328\,\mu$m):

$$\alpha_{zz}F_z = (0.95 \pm 0.55)\cdot 10^{-3};$$
$$\beta_{zx}G_x = (3.15 \pm 0.55))\cdot 10^{-3};$$
$$\alpha_{xx}F_x = (0.2 \pm 0.7)\cdot 10^{-3};$$
$$\beta_{xz}G_z = (-2.1 \pm 1.0))\cdot 10^{-3};$$
$$\gamma_{zz} \approx \gamma_{xx} = (-1.1 \pm 2.8)\cdot 10^{-6}\,kOe^{-1}. \tag{27}$$

Несмотря на относительно большие ошибки, можно сделать однозначный вывод о большом, если не определяющем, антисимметричном антиферромагнитном вкладе, что можно рассматривать как экспериментальное подтверждение важной роли обменно-релятивистского взаимодействия спин−чужая орбита, прежде всего, спин-орбитального аналога взаимодействия Дзялошинского–Мория.

В ряде редкоземельных ортоферритов $RFeO_3$ (R = Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Yb) наблюдается явление спонтанной спин-переориентации из высокотемпературной фазы $\Gamma_4(G_x, F_z)$ в низкотемпературную фазу $\Gamma_2(F_x, G_z)$, при которой вектор ферромагнетизма (магнитный момент) поворачивается от c-оси к a-оси. Это дает замечательную возможность исследования различных компонент вектора гирации

$$g_x = \alpha_{xx}F_x + \beta_{xz}G_z = \alpha_{xx}F_x + \beta_{zx}^a - \beta_{zx}^s \quad (\Gamma_2 \text{ — фаза})$$
$$g_z = \alpha_{zz}F_z + \beta_{zx}G_x = \alpha_{zz}F_z + \beta_{zx}^a + \beta_{zx}^s \quad (\Gamma_4 \text{ — фаза}) \tag{28}$$
$$(\text{при}\ \ G_x = +1, \quad G_z = -1).$$

Теоретическая обработка магнитооптических спектров $TmFeO_3$ в области $p-d$ переходов с переносом заряда в фазах Γ_2 и Γ_4 [26] дает возможность оценить величину эффективных орбитальных магнитных полей для $^6T_{1u}$-термов конфигураций с $p-d$-переносом заряда в октакомплексах FeO_6. Так, для $^6T_{1u}$-терма с энергией 3.15 эВ орбитальное поле составляет 130 T в фазе Γ_4 и 90 T в фазе Γ_2, что предполагает существенный симметричный антиферромагнитный вклад в вектор гирации и, скорее всего, ведущий антисимметричный вклад.

Интересно, что для тригональных слабых ферромагнетиков α-Fe_2O_3, $FeBO_3$ антиферромагнитный вклад в вектор гирации полностью определяется только антисимметричным спин-орбитальным взаимодействием.

4. Заключение

Использование простейших спиновых гамильтонианов типа Гейзенберга или Дзялошинского−Мория, традиционных для основных орбитально-невырожденных состояний, не позволяет корректно описать особенности обменных и обменно-релятивистских взаимодействий для возбужденных состояний $3d$- и $4f$-ионов в кристаллах. Нами дан критический анализ обобщенного гамильтониана обменного и сверхобменного взаимодействий, который в рамках единого подхода позволяет учесть эффекты орбитального (квази)вырождения, обменный механизм переноса возбуждения. Вместе с тем, стандартные приближения, заложенные в основу расчета кинетического вклада в обменные параметры, в частности, пренебрежение ролью двухчастичных корреляционных взаимодействий, использование средней энергии переноса, независящей от типа начального и конечного состояний, пренебрежение переносом в „пустые“ подоболочки особенно критичны для возбужденных состояний и пока ставят под сомнение возможность надежных оценок величины и даже знака соответствующих обменных параметров.

Рассмотрен новый механизм обменно-релятивистских взаимодействий „спин–чужая орбита“, в частности, спин-орбитальный аналог взаимодействия Дзялошинского–Мория и его проявление в циркулярной магнитооптике слабых ферромагнетиков. Орбитальные магнитные поля, индуцируемые этим взаимодействием в слабых ферромагнетиках, могут существенно превышать поля Дзялошинского и достигать величин порядка 100 T для $^6T_{1u}$-термов конфигураций с переносом заряда в октакомплексах FeO_6.

Список литературы

[1] В.В. Дружинин, А.С. Москвин. Физика металлов и металловедение **26**, 415 (1968).
[2] P.M. Levy. Phys. Rev. **177**, 509 (1969);[G.M. Copland, P.M. Levy. Phys. Rev. B **1**, 3043 (1970)].
[3] I. Veltrusky. Czech. J. Phys. **25**, 101 (1975).
[4] А.С. Москвин. Антисимметричный обмен и магнитная анизотропия в слабых ферромагнетиках. Дисс. доктора физ.-мат. наук, Урал. гос. университет, Свердловск (1983); http://www.dissercat.com/content/antisimmetrichnyi-obmen-i-magnitnaya-anizotropiya-v-slabykh-ferromagnetikakh.
[5] А.С. Москвин. Атомы в кристаллах. / Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург (2018) 399 с.; http://elar.urfu.ru/handle/10995/65226
[6] А.С. Москвин, В.В. Дружинин. Оптика и спектроскопия **29**, 899 (1970).
[7] A.S. Moskvin, S.-L. Drechsler. Phys. Rev. B **78**, 024102 (2008); [Europhys. Letters **81**, 57004 (2008)].
[8] А.С. Москвин. ФТТ **12**, 3209, 1970.
[9] А.А. Сидоров, А.С. Москвин, В.В. Попков. ФТТ **18**, 3005 (1976).
[10] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 621 (1982).
[11] А.С. Москвин, А.С. Лукьянов. ФТТ **19**, 1975 (1977).
[12] J. Fergusson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe. J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 692 (1966).
[13] A.S. Moskvin, J. Malek, M. Knupfer, R. Neudert, J. Fink, R. Hayn, S.-L. Drechsler, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **91**, 037001 (2003).
[14] A.S. Moskvin, R.V. Pisarev. Физика низких температур **36** *6*, 613 (2010).
[15] A.S. Moskvin, A.A. Makhnev, L.V. Nomerovannaya, N.N. Loshkareva, A.M. Balbashov. Phys. Rev. B **82**, 035106 (2010).
[16] V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, V.Yu. Ivanov, N.B. Gruzdev, P.S. Sokolov, A.N. Baranov, A.S. Moskvin. Phys. Rev. B **86**, 115128 (2012).
[17] A.S. Moskvin. Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
[18] И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ **32**, 1547 (1957); [I. Dzyaloshinsky. J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958)].
[19] T. Moriya. Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960); [Phys. Rev. **120**, 91 (1960)].
[20] F. Keffer. Phys. Rev. **126**, 896 (1962).
[21] А.С. Москвин, И.Г. Бострем. ФТТ **19**, 1616 (1977).
[22] А.С. Москвин. ФТТ **32**, 1644 (1990).
[23] A.S. Moskvin. ЖЭТФ **131**, 1048 (2007).
[24] A.S. Moskvin. Phys. Rev. B **75**, 054505 (2007).
[25] A.S. Moskvin. JMMM, **400**, 117 (2016); [ibid, **463**, 50 (2018)].
[26] Е.А. Ганьшина, А.В. Зенков, Г.С. Кринчик, А.С. Москвин, А.Ю. Трифонов. ФТТ **33**, 1122 (1991).
[27] А.В. Зенков, Б.Б. Кричевцов, А.С. Москвин, К.М. Мукимов, Р.В. Писарев, М.М. Рувинштейн. ЖЭТФ **96**, 1397 (1989).

Редактор Ю.Э. Китаев