

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ И ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КАРБОНАТАХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

*В. Ф. Мещеряков**

*Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
117454, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 мая 2003 г.

Из данных по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) в приближении Абрагама и Прайса вблизи основного состояния вычисляются волновые функции ионов Co^{2+} и Fe^{2+} в решетке CaCO_3 . В предположении, что обменное взаимодействие между магнитными ионами, находящимися в неэквивалентных положениях, как функция спинов является изотропным, определены вклады в анизотропную и антисимметричную части обменного взаимодействия, обусловленные наличием орбитального момента. Показано, что в данном приближении составляющие обменного взаимодействия в базисной плоскости для пар $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+}\text{--Fe}^{2+}$ отсутствуют. Это объясняет одноосное антиферромагнитное упорядочение в FeCO_3 и наличие низколежащей примесной ветви колебаний Fe^{2+} в антиферромагнитном CoCO_3 . Приведены результаты вычислений и численная оценка ЭПР-спектров находящихся в неэквивалентных положениях обменно-связанных пар $\text{Co}^{2+}\text{--Co}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+}\text{--Fe}^{2+}$.

PACS: 71.70.Ch, 71.70.Gm, 75.10.Dg, 75.30.Et

1. ВВЕДЕНИЕ

Слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков начиная с 1940 г. наблюдался в работах Шульца [1], Бизетта [2], Нееля и Патона [3]. Предположение о том, что он возникает вследствие скошенного состояния магнитных моментов и связан с симметрией их локального окружения, было впервые высказано Боровиком-Романовым и Орловой [4]. Карбонаты переходных металлов MeCO_3 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), которые в течение многих лет изучались Боровиком-Романовым и его сотрудниками [5–20], стали главными объектами для исследования этого явления. Феноменологическое описание слабого ферромагнетизма было дано Дзялошинским [21]. На основе свойств симметрии этих соединений было показано, что наличие скошенного состояния определяется антисимметричной частью обменного взаимодействия. Как указано в этой работе, величина взаимодействия определяется релятивистскими поправками и должна быть существенно меньше величины обмена. Микроскопический подход, использовавшийся Мориа [22], позволил вычислить величину

этого взаимодействия, которая имеет порядок $\Delta g/g$ от энергии суперобмена. При этом данная оценка была получена при условии, что основным уровнем магнитного иона является орбитальный синглет и спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с расщеплением орбитальных уровней кристаллическим полем. Это означает, что отклонение g -фактора, Δg , от чисто спинового значения, обусловленного примесью орбитального момента возбужденных состояний, довольно мало, что и должно соответствовать термину «слабый ферромагнетизм». Однако во многих случаях орбитальный момент далеко не подавлен и антисимметричный обмен, выраженный через эффективные спины, может стать столь же важным, как и изотропный обмен, и даже превосходить его.

В настоящее время магнитные свойства веществ MnCO_3 , FeCO_3 , CoCO_3 и NiCO_3 изучены достаточно подробно. Однако до сих пор остаются непонятными следующие факты.

1. Соединение FeCO_3 является одноосным двухподрешеточным антиферромагнетиком с магнитными моментами подрешеток, направленными вдоль оси C_3 кристалла [23], а остальные соединения при низких температурах становятся легкоплоскостны-

*E-mail: niin@ranet.ru

ми антиферромагнетиками со скошенными магнитными моментами подрешеток [5, 7, 15].

2. Величина поля Дзялошинского H_D , характеризующая антисимметричную часть обменного взаимодействия, меняется в этих соединениях в десятки раз от $H_D = 4$ кЭ для MnCO_3 [5] до $H_D = 160$ кЭ для NiCO_3 [15]. Для CoCO_3 и NiCO_3 антисимметричное взаимодействие оказывается того же порядка, что и изотропный обмен. В то же время для CoCO_3 значения H_D , полученные из резонансных и статических измерений, различаются почти в два раза. Измерения намагниченности дают $H_D = 27$ кЭ [7], а резонансные — $H_D = 52$ кЭ [14]. Величины g -факторов, полученные из результатов измерений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [24, 25] и антиферромагнитного резонанса (АФМР) [9, 14], также не совпадают.

3. Частота расщепления спектра АФМР в CoCO_3 , обусловленная наличием примеси ионов Fe^{2+} , соответствует обменному полю $H_E \approx 6$ кЭ, которое существенно меньше обменных полей, наблюдаемых в CoCO_3 и FeCO_3 .

4. В MnCO_3 [11] в спектре АФМР присутствует щель, связанная с наличием сверхтонкого взаимодействия, а в CoCO_3 она отсутствует, хотя сверхтонкие расщепления спектров ЭПР на ионах Mn^{2+} и Co^{2+} в изоморфных кристаллических решетках оказываются сравнимыми [24–27].

Несомненно, что такое разнообразие свойств этих соединений связано с микроскопическим состоянием магнитных ионов. Поскольку взаимодействие Дзялошинского в MnCO_3 существенно меньше, чем в CoCO_3 и NiCO_3 , то, скорее всего, причиной этого является отсутствие вклада орбитального момента в основное состояние иона Mn^{2+} , для которого $L = 0$, а $S = 5/2$. Небольшой вклад от орбитального момента появляется из-за примеси возбужденных состояний, что соответствует модели, использованной в работе Мориа [22]. В то же время магнитные моменты основного состояния ионов Co^{2+} и Ni^{2+} определяются вкладами как орбитального, так и спинового момента. Эти состояния могут быть вычислены с помощью данных по наблюдению ЭПР на этих ионах. Пространственное движение электронов магнитных ионов не только сказывается на величине магнитного момента отдельного атома, но и определяет характер обменного взаимодействия. При этом его вид в общем случае зависит от конкретных обменных интегралов отдельных электронов магнитных ионов, и поэтому для вычисления обменного взаимодействия необходимо знать волновые функции электронов.

Однако знание волновой функции основного состояния магнитного иона, описываемой в переменных суммарного спина и орбитального момента, также позволяет определить вклады в анизотропную и антисимметричную части обменного взаимодействия. Если предположить, что обменное взаимодействие между ионами как функция истинных спинов является изотропным, то эти дополнительные вклады появляются при переходе от записи обменного взаимодействия в переменных истинного спина к переменным эффективного спина [28], поскольку с помощью последних проводится описание спектров ЭПР. Как будет показано, это преобразование влияет на положение уровней обменно-связанных пар только в том случае, когда, во-первых, состояние магнитных ионов определяется примесью орбитального момента количества движения, а во-вторых, эти пары магнитных ионов занимают неэквивалентные положения в кристаллографической ячейке. Изложенный подход позволяет показать, что в решетке кальцита составляющие обменного взаимодействия в базисной плоскости для пар ионов Fe^{2+} – Fe^{2+} и Co^{2+} – Fe^{2+} отсутствуют. Это объясняет одноосное антиферромагнитное упорядочение в FeCO_3 и наличие низлежащей примесной ветви колебаний Fe^{2+} в решетке CoCO_3 .

Кристаллографическая ячейка CaCO_3 показана на рис. 1а. Ионы Ca^{2+} занимают два неэквивалентных положения, лежащих на пространственной диагонали ромбоэдра (ось C_3). Их локальное окружение, показанное на рис. 1б, образуют шесть атомов кислорода, находящиеся в углах шестигранной призмы. Верхнее и нижнее основания этой призмы представляют собой повернутые на 60° относительно друг друга равносторонние треугольники. Призмы, окружающие эти ионы, повернуты на 60° относительно друг друга.

Спектры ЭПР одиночных ионов в изоморфных структурах изучены достаточно подробно: для Mn^{2+} в [26, 27], для Co^{2+} в [24, 25], для Ni^{2+} в [15], для Fe^{2+} в [29]. При низких температурах основное состояние ионов Co^{2+} и Fe^{2+} описывается эффективным спином $S' = 1/2$, а ионов Ni^{2+} — спином $S' = 1$. Ниже будет рассмотрено только состояние с $S' = 1/2$. Поэтому оценка этого взаимодействия будет проведена только для CoCO_3 и примеси ионов Fe^{2+} в матрице CoCO_3 .

Таким образом, результаты исследований состояний парамагнитного иона на микроскопическом уровне представляют несомненный интерес для понимания природы обменного взаимодействия. Целью работы является вычисление из данных по ЭПР

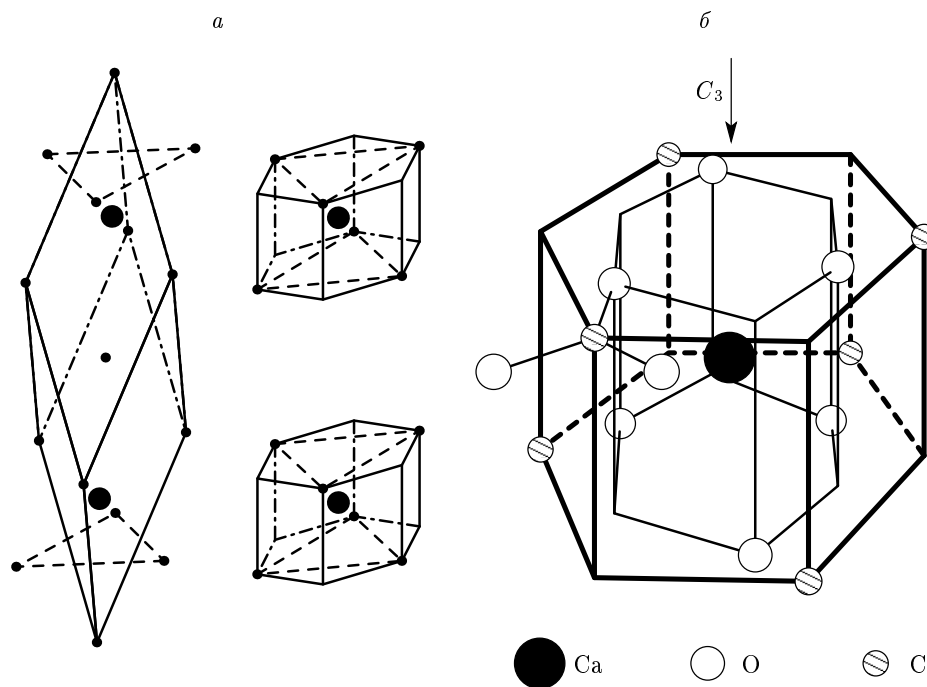


Рис. 1. Элементарная ячейка (а) и окружение магнитного атома (б) в структуре кальцита

функций, описывающих основное состояние магнитных ионов Co^{2+} и Fe^{2+} , и нахождение вкладов в анизотропную и антисимметричную части обменного взаимодействия. На основании полученных данных проводится расчет спектра обменно-связанных пар ионов $Co^{2+}-Co^{2+}$, $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ и $Co^{2+}-Fe^{2+}$ и рассматривается влияние антисимметричного вклада на их спектр в зависимости от наличия анизотропного обмена.

2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНА Co^{2+} В РЕШЕТКЕ КАЛЬЦИТА НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ПО ЭПР

Для интерпретации данных ЭПР-исследований одиночных ионов пользуются спиновым гамильтонианом, который для рассматриваемых ионов Co^{2+} записывают в виде

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta H_z \hat{S}'_z + g_{\perp}\beta (H_x \hat{S}'_x + H_y \hat{S}'_y) + A \hat{I}_z \hat{S}'_z + B (\hat{I}_x \hat{S}'_x + \hat{I}_y \hat{S}'_y), \quad (1)$$

где β — магнетон Бора, g_{\parallel} , g_{\perp} — g -факторы, A , B — константы сверхтонкого взаимодействия, \hat{I} — ядерный спин, S' — эффективный спин, величина

на которого $S' = 1/2$. Экспериментальные значения g -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия спинового гамильтониана (1) приведены в табл. 1.

Основное состояние 4F свободного иона кобальта принадлежит конфигурации $3d^7$ и имеет семикратное орбитальное вырождение. Следующий терм 4P , принадлежащий той же конфигурации свободного иона, расположен на 14500 см^{-1} выше основного. Поскольку в решетке кальцита ион Co^{2+} оказывается помещенным внутри октаэдра, кубическая компонента кристаллического поля расщепляет терм 4F на синглет и два нижележащих триплета. Когда ось квантования направлена вдоль оси C_3 , волновые функции нижнего триплета имеют вид [30]

$$\begin{aligned} |0\rangle &= (2/3)\psi_{3,0} + \sqrt{5/18}(\psi_{3,3} - \psi_{3,-3}), \\ |1\rangle &= \sqrt{5/6}\psi_{3,2} + \sqrt{1/6}\psi_{3,-1}, \\ |-1\rangle &= \sqrt{5/6}\psi_{3,-2} - \sqrt{1/6}\psi_{3,1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Так как матричные элементы проекций орбитального момента в представлении этих функций отличаются от аналогичных в представлении собственных функций свободного иона Co^{2+} в состоянии 4F с $L = 1$ на постоянный множитель $\alpha = -3/2$, их можно рассматривать как собственные функции фиктивного оператора углового момента

Таблица 1. Экспериментальные данные, полученные при исследовании спектров ЭПР на ионах Co^{2+} и Fe^{2+} в изоморфных решетках CdCO_3 и CaCO_3

Образец	f , ГГц	g_{\parallel}	g_{\perp}	$ A \cdot 10^4$, см^{-1}	$ B \cdot 10^4$, см^{-1}
$\text{CdCO}_3 + \text{Co}^{2+}$	33.87	3.07 ± 0.03	4.96 ± 0.02	37 ± 4	164 ± 10
	21.31	3.06 ± 0.01	4.94 ± 0.01	39 ± 3	154 ± 7
$\text{CaCO}_3 + \text{Co}^{2+}$	9.2	3.406 ± 0.01	4.817 ± 0.01	53 ± 1	132 ± 3
$\text{CaCO}_3 + \text{Fe}^{2+}$	9.4	9.85 ± 0.01	< 0.2	—	—

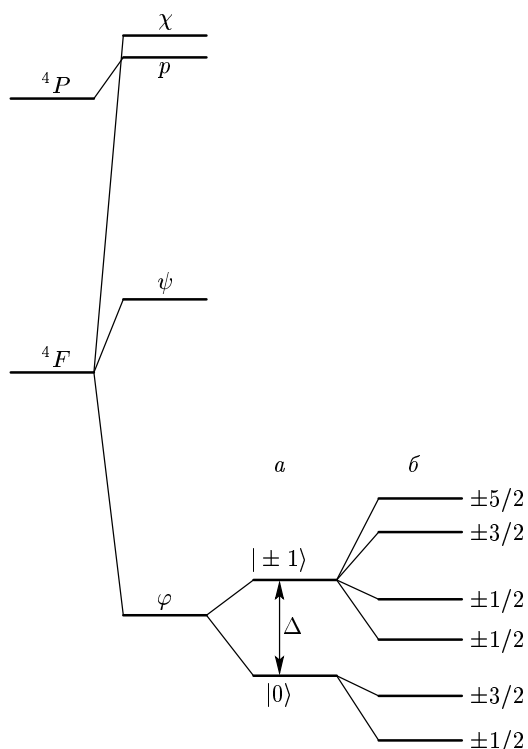


Рис. 2. Схема расщепления основного уровня иона Co^{2+} , находящегося в ромбоэдрическом окружении, под действием тригонального поля величины Δ (a) и спин-орбитального взаимодействия (б)

$l' = 1$. Тригональная компонента кристаллического поля и спин-орбитальное взаимодействие расщепляют этот триплет на шесть крамерсовых дублетов, из которых три характеризуются квантовым числом $m = \pm 1/2$, два — $m = \pm 3/2$ и один — $m = \pm 5/2$. Расстояние между этими дублетами составляет сотни обратных сантиметров. Общая картина уровней приведена на рис. 2.

Пользуясь результатами расчета, проведенного Абрагамом и Прайсом [31], и результатами

ЭПР-исследований [24, 25], вычислим расстояние между уровнями вблизи основного состояния и волновые функции иона кобальта в решетке кальцита. Для того чтобы использовать их для расчета волновой функции основного состояния, необходимо вначале привести ход вычислений этих авторов, который в дальнейшем будет использован также для определения основного состояния иона Fe^{2+} .

В работе [32] по оптическому поглощению в CoCO_3 расщепление уровней составляло 22000 см^{-1} , что значительно больше расстояния до термина $4P$ свободного иона. Поэтому при проведении вычислений Абрагам и Прайс исходили из набора функций обоих состояний, $4F$ и $4P$, отличающегося от набора (2). Полагая, что таковыми функциями будут дублет φ_x , φ_y и синглет φ_z , разделенные по энергии на величину Δ , и выбирая базисные орбитальные функции в виде

$$\begin{aligned} |1\rangle &= -\sqrt{1/2}(\varphi_x + i\varphi_y), \\ |0\rangle &= \varphi_z, \\ |-1\rangle &= \sqrt{1/2}(\varphi_x - i\varphi_y), \end{aligned} \tag{3}$$

ищем собственные значения гамильтониана

$$\hat{W} = \Delta(1 - \hat{l}'^2) - \alpha\lambda\hat{l}'_z\hat{S}_z - \alpha'\lambda(\hat{l}'_x\hat{S}_x + \hat{l}'_y\hat{S}_y). \tag{4}$$

Здесь оператор углового момента представлен в виде $-\alpha\hat{l}'$, где \hat{l}' — фиктивный оператор орбитального момента с собственным значением $l' = 1$, α и α' — константы, которые для Co^{2+} примерно равны $3/2$, а их отклонения от этого значения определяются примесью состояния $4P$ и влиянием тригональной компоненты кристаллического поля. Первый член гамильтониана (4) соответствует тому, что уровни с $l'_z = \pm 1$ отстоят на величину Δ от уровня с $l'_z = 0$. Второй член описывает спин-орбитальное взаимодействие. Для Co^{2+} имеем $\lambda = -180 \text{ см}^{-1}$. Оператор $\hat{l}'_z + \hat{S}_z$ коммутирует с гамильтонианом (4), поэтому его собственные значения $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ можно использовать для классификации уровней. Если записать соответствующие им функции в

виде $|l'_z, S_z\rangle$, где $l'_z = 0, \pm 1$, $S_z = \pm 1/2, \pm 3/2$, то матрица оператора \hat{W} распадается на три: для $m = \pm 1/2$

$$\begin{array}{c} |\mp 1, \pm 3/2\rangle \quad |0, \pm 1/2\rangle \quad |\pm 1, \mp 1/2\rangle \\ \left\langle \begin{array}{c} \mp 1, \pm 3/2 \\ 0, \pm 1/2 \\ \pm 1, \mp 1/2 \end{array} \right| \begin{array}{ccc} (3/2)\alpha\lambda & -\sqrt{3/2}\alpha'\lambda & 0 \\ -\sqrt{3/2}\alpha'\lambda & \Delta & -\sqrt{2}\alpha'\lambda \\ 0 & -\sqrt{2}\alpha'\lambda & (1/2)\alpha\lambda \end{array} \right. \end{array} \quad (5)$$

для $m = \pm 3/2$

$$\begin{array}{c} |0, \pm 3/2\rangle \quad |\pm 1, \pm 1/2\rangle \\ \left\langle \begin{array}{c} 0, \pm 3/2 \\ \pm 1, \pm 1/2 \end{array} \right| \begin{array}{cc} \Delta & -\sqrt{3/2}\alpha'\lambda \\ -\sqrt{3/2}\alpha'\lambda & -(1/2)\alpha \end{array} \right. \end{array} \quad (6)$$

для $m = \pm 5/2$

$$\langle \pm 1, \pm 3/2 | -\sqrt{3/2}\alpha\lambda \rangle. \quad (7)$$

Нижний дублет, соответствующий $m = \pm 1/2$, можно записать в виде

$$\begin{aligned} |1/2\rangle &= a|-1, 3/2\rangle + b|0, 1/2\rangle + c|1, -1/2\rangle, \\ |-1/2\rangle &= a|1, -3/2\rangle + b|0, -1/2\rangle + c|-1, 1/2\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь и ниже первое число в скобках указывает значение проекции орбитального момента, а второе — спинового. Условие нормировки

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1 \quad (9)$$

и введение параметра x , определяемого соотношением

$$E = \frac{1}{2}\alpha\lambda(x+3), \quad (10)$$

где E — энергия, являющаяся собственным значением матрицы (5), с учетом (8) дают

$$a : b : c = \frac{\sqrt{6}}{x} : -\frac{\alpha}{\alpha'} : \frac{\sqrt{8}}{x+2}, \quad (11)$$

$$\Delta = -\frac{\lambda\alpha'^2}{\alpha} \left(\frac{3}{x} + \frac{4}{x+2} \right) + \frac{\lambda\alpha}{2}(x+3). \quad (12)$$

Найдем теперь выражение для g -фактора в зависимости от параметров α , α' и x . Вычисляя с использованием вида функций (8) выражения

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2\langle 1/2 | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | 1/2 \rangle, \\ g_{\perp} &= 2\langle 1/2 | \hat{L}_x + 2\hat{S}_x | -1/2 \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

получаем

$$\begin{aligned} g_{S\parallel} &= 4\langle 1/2 | \hat{S}_z | 1/2 \rangle = 6a^2 + 2b^2 - 2c^2, \\ g_{S\perp} &= 4\langle 1/2 | \hat{S}_x | -1/2 \rangle = 4b^2 + 4\sqrt{3}ac, \\ g_{L\parallel} &= 2\langle 1/2 | \hat{L}_z | 1/2 \rangle = -2\alpha\langle 1/2 | \hat{l}'_z | 1/2 \rangle = \\ &= 2\alpha(a^2 - c^2), \\ g_{L\perp} &= 2\langle 1/2 | \hat{L}_x | -1/2 \rangle = -2\alpha'\langle 1/2 | \hat{l}'_x | -1/2 \rangle = \\ &= -\sqrt{8}\alpha'bc. \end{aligned} \quad (14)$$

Пользуясь условием нормировки (9), соотношением (11) и обозначая $p = (\alpha/\alpha')^2$, окончательно находим

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 + \frac{4(\alpha+2) \left(\frac{3}{x^2} - \frac{4}{(x+2)^2} \right)}{p + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x+2)^2}}, \\ g_{\perp} &= 4 \frac{p + \frac{2\alpha}{x+2} + \frac{12}{(x+2)x}}{p + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x+2)^2}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Константы сверхтонкого взаимодействия A и B в спиновом гамильтониане (1) могут быть выражены через значения g -фактора [31]. Они определяются вкладами трех типов: вкладами (A_L, B_L) от орбитального момента и (A_S, B_S) от спинового момента, а также вкладом (A_{sk}, B_{sk}) от неспаренных электронов, который появляется из-за наличия конфигурационного взаимодействия состояний $3sd^74s$ и $3s^24d^7$. В случае Co^{2+} последним вкладом пренебрегают. Значения A и B , таким образом, можно записать в виде

$$\begin{aligned} A &= A_L + A_S = P g_{L\parallel} - (k/2) P g_{S\parallel}, \\ B &= B_L + B_S = P g_{L\perp} - (k/2) P g_{S\perp}, \end{aligned} \quad (16)$$

где величина $P = 2\gamma\beta\beta_N r^{-3}$ для иона Co^{2+} равна 0.0225 см^{-1} , а $k = 0.325$.

Пользуясь результатами цитируемой выше работы [31], вычислим расстояние между уровнями. Задавая в уравнениях (15) $p = 0.6, 1.0, 1.4$ и подставляя величины g_{\perp}, g_{\parallel} из табл. 1, получим значения x и α , приведенные в табл. 2. Теперь для определения наилучшего из предполагаемых значений параметра p , используя (16), вычислим величины сверхтонкого взаимодействия и сравним их с экспериментальными. Для этого из (14) находим орбитальные и спиновые составляющие g -фактора и подставляем их в (16). Результаты этих вычислений приведены в табл. 2. В обоих случаях наиболее близкое согласие с экспериментальными значениями величин сверхтонкого расщепления и g -фактора наблюдается для $p = 1.4$. Распределение уровней энергии вблизи основного состояния можно получить, решая секулярные уравнения на основе матриц (5)–(7)

Таблица 2. Значения констант сверхтонкого взаимодействия для разных значений параметра p

Параметры	CdCO ₃ + Co ²⁺			CaCO ₃ + Co ²⁺		
	p	x	α	p	x	α
p	0.6	1.0	1.4	0.6	1.0	1.4
x	3.53	3.26	3.08	3.02	2.08	2.68
α	1.24	1.56	1.85	1.26	1.55	1.81
$g_{S\parallel}$	2.66	2.60	2.55	2.86	2.79	2.53
$g_{L\parallel}$	0.40	0.46	0.51	0.55	0.62	0.88
$(g_{S\parallel} + g_{L\parallel})_{exp}$	3.06			3.4		
$A \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	-7	8	22	8	37	60
$A_{exp} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	39			53		
$g_{S\perp}$	3.61	3.67	3.70	3.53	3.59	3.61
$g_{L\perp}$	1.34	1.28	1.25	1.28	1.22	1.20
$g_{S\perp} + g_{L\perp}$	4.95	4.95	4.95	4.81	4.81	4.81
$(g_{S\perp} + g_{L\perp})_{exp}$	4.95			4.817		
$B \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	170	154	146	159	143	138
$B_{exp} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	154 ± 7			132 ± 3		
$\Delta, \text{см}^{-1}$	-144	-407	-598	-3	-275	-458

при заданных значениях параметров p, x, α . Энергии этих уровней и соответствующие им величины g -факторов приведены в табл. 3, а их взаимное положение показано на рис. 2. Расстояние до ближайшего возбужденного состояния составляет примерно 300 см^{-1} . Основному состоянию соответствует дублет, описываемый волновой функцией (8) со значениями коэффициентов, приведенными в табл. 4.

3. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНА Fe²⁺ В РЕШЕТКЕ КАЛЬЦИТА

Наблюдаемый спектр иона Fe²⁺ в решетке кальцита в отсутствие ядерного спина описывается спиновым гамильтонианом (1) со значениями g -фактора, приведенными в табл. 1 [29]. Численный расчет, учитывающий все состояния свободного иона путем диагонализации матрицы 25-го порядка, приведен в работе [29]. Ниже на основе метода спинового гамильтониана, изложенного в предыдущем разделе, будут получены аналитические выражения для волновых функций вблизи основного состояния и для g -фактора.

Таблица 3. Вычисленные положения уровней иона Co²⁺ и соответствующие им g -факторы в решетке CdCO₃

m	Энергия уровней, см ⁻¹	g_{\parallel}	g_{\perp}
$\pm 1/2$	-1018	3.05	4.95
$\pm 3/2$	-732	5.0	0
$\pm 1/2$	-381	4.7	1.96
$\pm 1/2$	131	1.75	1
$\pm 3/2$	300	0.72	0
$\pm 5/2$	502	2.28	0

Основное состояние 5D свободного иона Fe²⁺ принадлежит конфигурации $3d^6$ и имеет пятикратное орбитальное вырождение. В кубическом октаэдрическом кристаллическом поле терм 5D расщепляется на триплет T_{2g} и лежащий выше дублет E_g , расстояние между которыми порядка 10^4 см^{-1} . Аксиальное поле тригональной симметрии расщепля-

Таблица 4. Волновые функции вблизи основного состояния ионов Co^{2+} и Fe^{2+} в решетке CaCO_3

Ион	Волновые функции	Значения коэффициентов
Co^{2+}	$ \pm\rangle = a \mp 1, \pm 3/2\rangle + b 0, \pm 1/2\rangle + c \pm 1, \mp 1/2\rangle$	$a = 0.53, b = -0.76, c = 0.37$
Fe^{2+}	$ \pm 1\rangle = d \pm 1, 0\rangle + e 0, \pm 1\rangle + f \mp 1, \pm 2\rangle$ $ 0\rangle = \alpha 1, 0\rangle + \beta 0, 1\rangle + \gamma -1, 2\rangle$	$d = 0.17, e = 0.22, f = 0.96$ $\alpha^2 = \gamma^2 = 0.45, \beta^2 = 0.10$

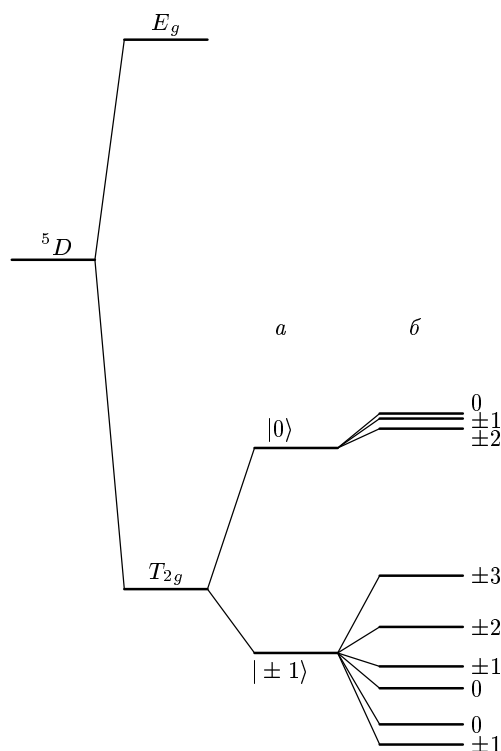


Рис. 3. Схема расщепления основного уровня иона Fe^{2+} , находящегося в ромбоэдрическом окружении, под действием тригонального поля (а) и спин-орбитального взаимодействия (б)

ет указанный выше триплет на синглет и так называемый некрамерсовый дублет, расстояние между которыми больше 10 см^{-1} . Положение дублета и синглета относительно друг друга зависит от знака аксиального поля. В случае решетки кальцита нижним уровнем оказывается дублет. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет орбитальный триплет на $3 \cdot 5 = 15$ уровней с общим расщеплением порядка 500 см^{-1} . Общая картина расщепления уровней показана на рис. 3.

Приведем волновые функции нижнего триплета, для которого ось квантования направлена вдоль оси

C_3 [30]:

$$\begin{aligned} &\psi_{2,0}, \\ &\sqrt{2/3}\psi_{2,2} - \sqrt{1/3}\psi_{2,-1}, \\ &\sqrt{2/3}\psi_{2,-2} + \sqrt{1/3}\psi_{2,1}. \end{aligned} \quad (17)$$

В методе спинового гамильтониана орбитальному триpletу T_{2g} можно приписать эффективный орбитальный момент $l' = 1$ и проводить расчет на основе гамильтониана (4) с $S = 2, \lambda = -100 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha = 1$. Матрица гамильтониана \hat{W} распадается на четыре, каждая из которых характеризуется собственными значениями оператора $\hat{l}'_z + \hat{S}_z$ с $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$: для $m = 0$

$$\begin{aligned} &|1, -1\rangle \quad |0, 0\rangle \quad |-1, 1\rangle \\ \langle 1, -1| &\left| \begin{array}{ccc} \alpha\lambda & -\sqrt{3}\alpha'\lambda & 0 \\ -\sqrt{3}\alpha'\lambda & \Delta & -\sqrt{3}\alpha'\lambda \\ 0 & -\sqrt{3}\alpha'\lambda & \alpha\lambda \end{array} \right|, \end{aligned} \quad (18)$$

для $m = \pm 1$

$$\begin{aligned} &|\pm 1, 0\rangle \quad |0, \pm 1\rangle \quad |\mp 1, \pm 2\rangle \\ \langle \pm 1, 0| &\left| \begin{array}{ccc} 0 & -\sqrt{3}\alpha'\lambda & 0 \\ -\sqrt{3}\alpha'\lambda & \Delta & -\sqrt{2}\alpha'\lambda \\ 0 & -\sqrt{2}\alpha'\lambda & 2\alpha\lambda \end{array} \right|, \end{aligned} \quad (19)$$

для $m = \pm 2$

$$\begin{aligned} &|\pm 1, \pm 1\rangle \quad |0, \pm 2\rangle \\ \langle \pm 1, \pm 1| &\left| \begin{array}{cc} -\alpha\lambda & -\sqrt{2}\alpha'\lambda \\ -\sqrt{2}\alpha'\lambda & \Delta \end{array} \right|, \end{aligned} \quad (20)$$

для $m = \pm 3$

$$\langle \pm 1, \pm 2| -2\alpha\lambda|. \quad (21)$$

Нижним дублетом оказывается состояние с $m = \pm 1$. Функцию, описывающую это состояние, запишем в виде

$$\begin{aligned} &|+1\rangle = d|1, 0\rangle + e|0, 1\rangle + f|-1, 2\rangle, \\ &|-1\rangle = d|-1, 0\rangle + e|0, -1\rangle + f|1, -2\rangle. \end{aligned} \quad (22)$$

Таблица 5. Вычисленные положения уровней иона Fe^{2+} в решетке CaCO_3

m	Энергия уровней, см^{-1}		
0	-185	-100	609
± 1	-233	-43	600
± 2	57	567	—
± 3	200	—	—

Используя условия нормировки (9), из (19) получаем

$$d^2 = \frac{3\lambda^2\alpha'^2(E-2\lambda\alpha)^2}{\Sigma}, \quad e^2 = \frac{E^2(E-2\lambda\alpha)^2}{\Sigma},$$

$$f^2 = \frac{2\lambda^2\alpha'^2 E^2}{\Sigma}, \quad (23)$$

где

$$\Sigma = 3\lambda^2\alpha'^2(E-2\lambda\alpha)^2 + E^2(E-2\lambda\alpha)^2 + 2\lambda^2\alpha'^2 E^2,$$

а E — энергия уровня, определяемая диагонализацией матрицы (19). Используя вид функций (22) и вычисляя

$$g_{\parallel} = 2\langle 1|\hat{L}_z + 2\hat{S}_z|1\rangle, \quad (24)$$

$$g_{\perp} = 2\langle 1|\hat{L}_x + 2\hat{S}_x|1\rangle,$$

в нашем приближении находим

$$g_{\parallel} = 4(e^2 + 2f^2) + 2\alpha(f^2 - d^2), \quad g_{\perp} = 0. \quad (25)$$

Оценим энергию уровней и величину g -фактора, пользуясь результатами работы Ханг Нам Ока [33] по измерению мессбауэровского спектра ионов Fe^{2+} в CoCO_3 . Из температурной зависимости величины квадрупольного расщепления им было установлено, что в гамильтониане (4) величина $\Delta = 525 \text{ см}^{-1}$. Используя это значение Δ , а также значения $\alpha = \alpha' = 1$ и $\lambda = -100 \text{ см}^{-1}$, можно найти энергии уровней, приведенные в табл. 5. Для нижнего уровня с $m = \pm 1$ энергия $E = -233 \text{ см}^{-1}$. Энергия следующего уровня с $m = 0$ равна $E = -185 \text{ см}^{-1}$. Расстояние между уровнями составляет 48 см^{-1} . Общая картина положения уровней показана на рис. 3. Подставляя в (23) энергию нижнего уровня, для коэффициентов функции основного состояния двухвалентного железа (22) получим значения, приведенные в табл. 4. Используя выражение (25), для g -фактора основного состояния получим

$g_{\parallel} = 9.4$. Экспериментальное значение $g_{\parallel} = 9.85$ отличается от вычисленного, что, как показано в работе [29], связано с примесью возбужденных состояний. Кроме функций основного состояния иона Fe^{2+} в дальнейшем также понадобится функция, описывающая следующее возбужденное состояние с $m = 0$. Вид этой функции и значения коэффициентов, которые были получены из матрицы (18), приведены в табл. 4.

4. СПЕКТР ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ ПАР $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ И $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ПОЛОЖЕНИЯМ

Измерения ЭПР-спектров обменно-связанных пар позволяют использовать полученные значения параметров для описания магнитоупорядоченных систем. Возможность наблюдения спектров ЭПР этих пар и надежность их интерпретации ограничены следующими причинами. Во-первых, интенсивность спектра пропорциональна квадрату концентрации парамагнитных ионов, что оказывается на два-три порядка ниже интенсивности ЭПР-сигнала от одиночных ионов. Во-вторых, большое количество ближайших соседей с ненулевым обменным взаимодействием (например в Cr_2O_3 на расстоянии 5.73 \AA находится 11 ближайших соседей, величина обменного взаимодействия которых меняется от 240 примерно до 0.5 см^{-1} [34, 35]) приводит к тому, что экспериментально вблизи линий одиночного иона этот спектр выглядит как непрерывный ряд линий. Поэтому, как правило, обменно-связанные пары наблюдают на ионах с замороженным либо отсутствующим орбитальным моментом, а для надежной интерпретации спектров используют одновременно результаты измерений оптического поглощения, электронного парамагнитного и двойного электронно-ядерного резонансов. Результаты последних оказываются наиболее надежными в магнитных полях, значительно отстоящих от полей, соответствующих положениям линий одиночных ионов. Дополнительную информацию дают изучение угловых зависимостей спектра, а также температурные измерения интенсивности линий, определяемых заселенностью уровней обменно-связанных пар.

Рассмотрим возможность наблюдения резонансного поглощения от пар ионов $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$, находящихся внутри эле-

ментарной ячейки, показанной выше на рис. 1а. Для нахождения уровней энергии этих пар необходимо, во-первых, провести преобразование проекций спинов к единой системе координат, а во-вторых, найти выражение для обменного взаимодействия (26), где в качестве переменных используются проекции не истинного, а эффективного спина $S' = 1/2$ гамильтониана (1).

Гамильтониан обменного взаимодействия принято записывать в виде, предложенном Гейзенбергом:

$$\hat{H}_{ex} = J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = (J/2) (\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+) + J\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z}, \quad (26)$$

где \hat{S}_1 и \hat{S}_2 — истинные спины магнитных ионов. Если $S_1 = S_2 = 1/2$, то собственные значения гамильтониана равны $E_1 = J/4$ для суммарного спина $S = 1$ и $E_0 = -(3/4)J$ для $S = 0$. При переходе к общей оси квантования ионов, занимающих неэквивалентные положения, необходимо использовать преобразование проекций спинов при повороте осей координат в плоскости xy

$$S_x = S'_x \cos \varphi - S'_y \sin \varphi, \quad S_y = S'_x \sin \varphi + S'_y \cos \varphi.$$

При этом гамильтониан (26) в единой системе координат для $\varphi = 60^\circ$ приобретает вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ex} &= J_{xy} (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y}) + \\ &+ J_z \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + D (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2y} - \hat{S}_{2x} \hat{S}_{1y}) = \\ &= \frac{1}{2} (J + iD) \hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \frac{1}{2} (J - iD) \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+ + J \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z}, \quad (27) \end{aligned}$$

где $J_{xy} = J/2$, $D = \sqrt{3} J_{xy}$, $J_z = J$ и опущен штрих в обозначениях спина, а \hat{S} — по-прежнему истинный спин. Таким образом, неэквивалентность положения парамагнитных ионов приводит к тому, что обменное взаимодействие становится анизотропным и, кроме того, появляется антисимметричный член. Обозначим $|1/2\rangle \equiv |+\rangle$, $|-1/2\rangle \equiv |-\rangle$. Матрица гамильтониана (27) в представлении $|\pm, \pm\rangle \equiv |\pm\rangle|\pm\rangle$ имеет вид

$$\begin{array}{cccc} |+, +\rangle & |+, -\rangle & |-, +\rangle & |-, -\rangle \\ \left\langle \begin{array}{l} +, + \\ +, - \\ -, + \\ -, - \end{array} \right| \begin{array}{cccc} J_z/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -J_z/4 & (J_{xy} + iD)/2 & 0 \\ 0 & (J_{xy} - iD)/2 & -J_z/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_z/4 \end{array} \right. & , & \end{array} \quad (28)$$

а его собственные значения для $S = 1$ равны

$$E_0 = -J_z/4 + J_{xy}, \quad E_{\pm 1} = J_z/4, \quad (29)$$

а для $S = 0$ —

$$E_0 = -J_z/4 - J_{xy}. \quad (30)$$

Для чисто спинового состояния в отсутствие орбитального момента уровни энергии гамильтониана (27) остаются такими же, как и гамильтониана (26) изотропного обмена. При наличии вклада орбитального момента обменное взаимодействие становится анизотропным, $J_{xy} \neq J_z/2$, и запись гамильтониана обменного взаимодействия в виде (27) качественно меняет систему уровней. Анизотропия приводит к расщеплению состояния пары с $S = 1$ (29), а величина D , как будет показано ниже, влияет на положение уровней, когда магнитное поле лежит в плоскости, перпендикулярной оси C_3 .

Для нахождения составляющих обменного взаимодействия в переменных эффективного спина $S' = 1/2$ необходимо найти матрицу гамильтониана (27) в представлении волновых функций основного состояния, приведенных в табл. 4, и сравнить ее с матрицей (28). Полученные таким образом значения обменных констант J_{xy} и J_z в гамильтониане (27) приведены в табл. 6. Как видно, в случае пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ обменное взаимодействие в плоскости, перпендикулярной оси C_3 , отсутствует. На основании полученных результатов можно понять, почему упорядочение магнитных моментов в антиферромагнитном FeCO_3 происходит вдоль тройной оси [23], а частота примесной моды иона Fe^{2+} в антиферромагнитном FeCO_3 оказывается очень малой.

Для экспериментального наблюдения спектра пары необходимо провести оценку параметров спинового гамильтониана. Подставляя значения коэффициентов для Co^{2+} из табл. 4, получаем

$$J_{xy} = 1.68J, \quad J_z = 1.65J, \quad D = 2.91J.$$

При этом уровни энергии пары принимают значения $E_{\pm 1} = 0.41J$, $E_0 = 1.27J$ для $S = 1$ и $E_0 = -2.09J$ для $S = 0$. Величину обменного взаимодействия J оценим исходя из температуры T_N антиферромагнитного упорядочивания. Для CoCO_3 T_N составляет 18.1 К, что соответствует энергии обменного взаимодействия около -12 см^{-1} . Поскольку в этом соединении обменное поле направлено в базисной плоскости и создается двумя ближайшими соседями, энергия обменного взаимодействия, приходящаяся на один атом, составляет $J_{xy} \approx 6 \text{ см}^{-1}$ и определяется величиной $2(\sqrt{3}ac + b^2)^2 J \approx 6 \text{ см}^{-1}$. Отсюда

Таблица 6. Параметры обменного взаимодействия, вычисленные в приближении Абрагама и Прайса для гамильтониана (27)

Пары	J_{xy}	D	J_z
$\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$	$2(\sqrt{3}ac + b^2)^2 J$	$2\sqrt{3}(\sqrt{3}ac + b^2)^2 J$	$(3a^2 + b^2 - c^2)^2 J$
$\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$	0	0	$4(e^2 + 2f^2)^2 J$
$\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$	0	0	$2(3a^2 + b^2 - c^2)(e^2 + 2f^2)J$

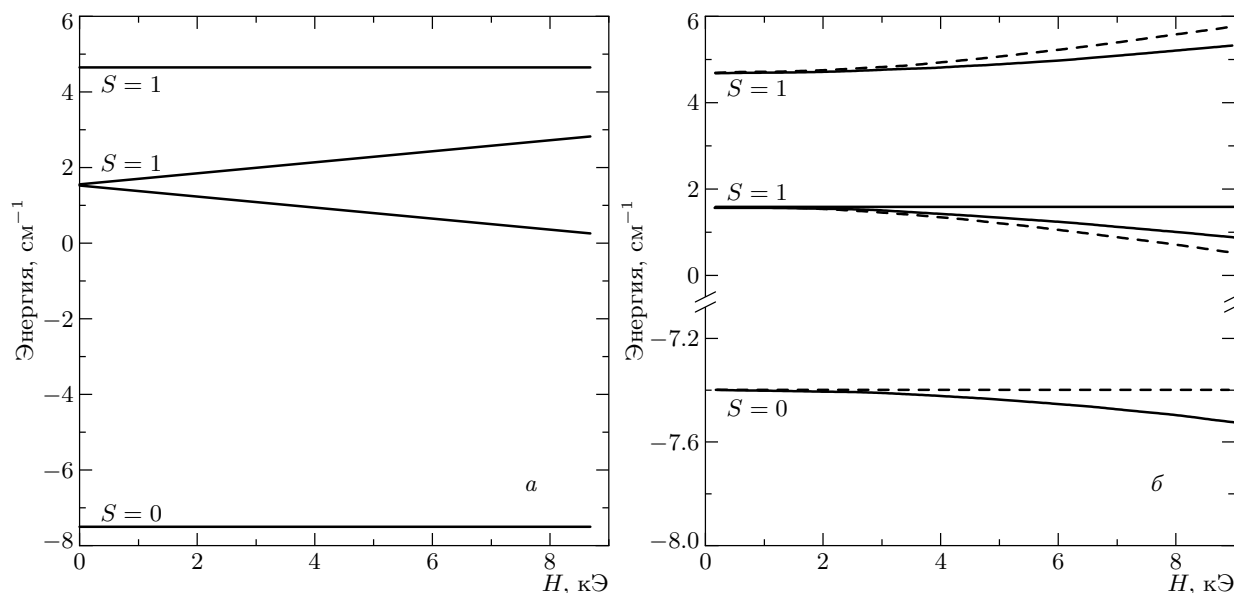


Рис. 4. Положение уровней обменно-связанной пары $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ в зависимости от магнитного поля \mathbf{H} : *a* — $\mathbf{H} \parallel C_3$; *b* — $\mathbf{H} \perp C_3$. Штриховыми линиями показаны положения уровней в случае, когда магнитные ионы находятся в эквивалентных кристаллографических позициях ($\varphi = 0$)

$J \approx 3.6 \text{ см}^{-1}$, а уровни энергии $E_{\pm 1} = 1.48 \text{ см}^{-1}$, $E_0 = 4.58 \text{ см}^{-1}$ для $S = 1$ и $E_0 = -7.52 \text{ см}^{-1}$ для $S = 0$. Как видно из приведенных оценок, при температуре 4–10 К населенность уровней верхнего триплета будет достаточна для наблюдения резонансных переходов с $\Delta m = \pm 1$ при частотах с длиной волны меньше 3 мм. Идентификация линий ЭПР рассматриваемой пары существенно упростится, если провести частотные и температурные измерения. Определенная из них величина расщепления триплета позволит установить значение обменного взаимодействия.

На рис. 4 сплошными линиями показаны вычисленные положения уровней в зависимости от магнитного поля. На том же рисунке штриховые линии соответствуют положениям уровней для пары в случае, когда магнитные ионы находятся в эквивалентных кристаллографических позициях ($\varphi = 0$). Как

видно из рисунка, антисимметричный обмен влияет на положение уровней только тогда, когда магнитное поле лежит в плоскости, перпендикулярной оси C_3 . Следует отметить, что в случае отсутствия анизотропного вклада в обменное взаимодействие наличие неэквивалентных положений не влияет на энергии уровней.

Величина обменного взаимодействия в CoCO_3 много меньше расстояния между основным и первым возбужденным уровнями иона Co^{2+} , и поэтому его присутствие не влияет на волновую функцию основного состояния. В случае иона Fe^{2+} расстояние до возбужденного уровня составляет десятки обратных сантиметров, а обменное взаимодействие в базисной плоскости отсутствует. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние возбужденных состояний

на положение уровней обменно-связанных пар $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$. Найдем вид обменного гамильтониана с учетом возбужденного состояния. Будем исходить из гамильтониана вида

$$\hat{H} = \hat{W} + \hat{H}_{ex}, \quad (31)$$

где \hat{W} — оператор кристаллического поля (4). Для пары $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ матрица гамильтониана (31) в представлении функций основного и возбужденного состояний иона Fe^{2+} распадается на две одномерные матрицы с $m = \pm 2$,

$$\langle \pm 1, \pm 1 | | 2E_0 + A^2 J |, \quad (32)$$

две двумерные с $m = \pm 1$,

$$\begin{array}{cc} | + 1, 0 \rangle & | 0, + 1 \rangle \\ \langle + 1, 0 | & \langle 0, + 1 | \end{array} \left| \begin{array}{cc} -ABJ + E_0 + E_1 & D_1 J \\ D_1 J & -ABJ + E_0 + E_1 \end{array} \right|, \quad (33)$$

$$\begin{array}{cc} | - 1, 0 \rangle & | 0, - 1 \rangle \\ \langle - 1, 0 | & \langle 0, - 1 | \end{array} \left| \begin{array}{cc} ABJ + E_0 + E_1 & D_2 J (1 + i\sqrt{3}) / 2 \\ D_2 J (1 + i\sqrt{3}) / 2 & ABJ + E_0 + E_1 \end{array} \right|,$$

и одну трехмерную с $m = 0$,

$$\begin{array}{ccc} | + 1, - 1 \rangle & | 0, 0 \rangle & | - 1, + 1 \rangle \\ \langle + 1, - 1 | & \langle 0, 0 | & \langle - 1, + 1 | \end{array} \left| \begin{array}{ccc} -A^2 J + 2E_0 & FJ (1 + i\sqrt{3}) / 2 & 0 \\ FJ (1 + i\sqrt{3}) / 2 & B^2 J + 2E_0 & FJ \\ 0 & FJ & -A^2 J + 2E_0 \end{array} \right|. \quad (34)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A = e^2 + 2f^2, \quad B = \alpha^2 - \gamma^2,$$

$$D_1 = \left(\sqrt{6} d\alpha + \sqrt{6} e\beta + 2f\gamma \right)^2,$$

$$D_2 = \left(\sqrt{6} d\gamma + \sqrt{6} e\beta + 2f\alpha \right)^2,$$

$$F = \alpha\gamma(6d^2 + 4f^2) + 2\sqrt{6}df(\alpha^2 + \gamma^2) + 6e^2\beta^2 + e\beta(\alpha + \gamma) (6d + 2\sqrt{6}f),$$

E_0 — энергия основного состояния с $m = \pm 1$, а E_1 — энергия возбужденного состояния с $m = 0$. Отсюда следует, что вблизи основного состояния с энергией $2E_0$ находятся четыре уровня, энергия которых равна

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 2E_0 + A^2 J = 2E_0 + 0.25J,$$

$$\varepsilon_3 = 2E_0 - A^2 J = 2E_0 - 0.25J,$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_4 &= 2E_0 - A^2 J - \frac{(A^2 + B^2)^2 J^2}{8(E_1 - E_0)} - \frac{F^2 J^2}{E_1 - E_0} = \\ &= 2E_0 - 0.25J - \frac{0.06J^2}{42000} - \frac{21J^2}{525}. \end{aligned}$$

Проведем численную оценку полученных результатов. Подставляя значения коэффициентов в разложении волновой функции, получаем

$$A = 0.5, \quad B = 0, \quad D_1 = D_2 = 4.61, \quad F = 4.63.$$

Как видно из полученных результатов, поправки к положениям уровней оказываются существенными по сравнению с расстоянием примерно 40 см^{-1} до возбужденного уровня.

Аналогичные вычисления можно сделать для пары $\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$. В представлении функций из табл. 4 матрица для нахождения собственных значений гамильтониана (31) принимает вид

$$\begin{array}{c}
|+, +1\rangle \quad |+, -1\rangle \quad |-, 0\rangle \quad |-, +1\rangle \quad |+, 0\rangle \quad |-, -1\rangle \\
\left. \begin{array}{l}
\langle +, +1| \\
\langle +, -1| \\
\langle -, 0| \\
\langle -, +1| \\
\langle +, 0| \\
\langle -, -1|
\end{array} \right| \begin{array}{cccccc}
AJ - E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -AJ - E & BJ & 0 & 0 & 0 \\
0 & BJ & DJ - E & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -AJ - E & CJ & 0 \\
0 & 0 & 0 & CJ & DJ - E & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & AJ - E
\end{array} \right\}, \quad (35)
\end{array}$$

где

$$A = (e^2/2 + f^2)(3a^2 + b^2 - c^2) = 0.31,$$

$$B = (\sqrt{3}ac + b^2) (2\sqrt{6}d\gamma + 2\sqrt{6}e\beta + 4f\alpha) = 1.47,$$

$$C = (\sqrt{3}ac + b^2) (2\sqrt{6}d\alpha + 2\sqrt{6}e\beta + 4f\gamma) = 1.47,$$

$$D = (3a^2 + b^2 - c^2)(\alpha^2 - \gamma^2) = 0.$$

Отсюда следует, что вблизи основного состояния $2E_0$ смещение уровня составляет около $1.5J$, а расщепление равно $0.2J$.

5. ВЫВОДЫ

Поведение спектра обменно-связанных пар в магнитном поле позволяет понять роль орбитального момента в формировании их спектра. В общем случае его влияние сводится к тому, что обменное взаимодействие становится анизотропным. Это приводит к расщеплению состояния пары с $S = 1$. Антисимметричный вклад, возникающий из-за неэквивалентности положений магнитных ионов, влияет на зависимости энергий уровней от магнитного поля, когда оно направлено в плоскости, перпендикулярной оси C_3 . В случае, когда анизотропный вклад в обменное взаимодействие отсутствует, антисимметричное взаимодействие не влияет на положение уровней энергии обменно-связанных пар. Следует также добавить, что на положение уровней пар $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ и $Co^{2+}-Fe^{2+}$ существенное влияние оказывает наличие синглетного возбужденного состояния иона Fe^{2+} .

Полученные результаты позволяют понять факты, перечисленные во Введении. В случае присутствия иона Fe^{2+} в решетке $CaCO_3$ наличие орбитального момента приводит к полному отсутствию составляющей обменного взаимодействия в базисной плоскости, перпендикулярной оси C_3 . Это объясняет причину, по которой $FeCO_3$ является одноосным

антиферромагнетиком, а также малую величину обменного поля на примеси железа в антиферромагнитном $CoCO_3$. Если магнитные ионы находятся в неэквивалентных кристаллографических позициях, то появляется составляющая обменного взаимодействия, приводящая к скашиванию магнитных моментов подрешеток при антиферромагнитном упорядочивании. В случаях $CoCO_3$ и $NiCO_3$ величина антисимметричного обмена превышает изотропный обмен в базисной плоскости.

Отсутствие щели, обусловленной сверхтонким взаимодействием в $CoCO_3$, можно понять, если проанализировать результаты, приведенные в табл. 2. Вычисленные константы сверхтонкого взаимодействия меняются от отрицательных до положительных значений при небольших изменениях параметра p , характеризующего конфигурационное взаимодействие. Это говорит об их большой чувствительности к виду функции, описывающей основное состояние магнитного иона. Поэтому наличие больших обменных полей может существенно изменить его величину в $CoCO_3$.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены следующие результаты.

1. Для иона Co^{2+} в решетке кальцита

а) из полученных экспериментальных значений g -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия в приближении Абрагама и Прайса определены уровни энергии иона Co^{2+} и соответствующие им волновые функции;

б) для ближайших пар получены выражения для гамильтонианов обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского исходя из вида полученных ранее волновых функций основного состояния.

2. Для иона Fe^{2+} в решетке кальцита

а) в приближении Абрагама и Прайса проведен расчет g -фактора и уровней энергий и волновых функций вблизи основного состояния;

б) показано, что для пар $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ и $Co^{2+}-Fe^{2+}$ в решетке кальцита обменное взаимодействие в ба-

зисной плоскости в приближении Абрагама и Прайса отсутствует;

в) проведены расчеты уровней энергии обменно-связанных пар $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ и $Co^{2+}-Fe^{2+}$ с учетом возбужденных состояний.

Данная работа проводилась при поддержке РФФИ (грант № 02-02-17798).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Schultz, *Physica* **7**, 413 (1940).
2. Н. Bizette, *J. Phys. Rad.* **12**, 161 (1951).
3. L. Neel and R. Pauthenet, *C. R., Paris*, **234**, 2172 (1952).
4. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, *ЖЭТФ* **31**, 579 (1956).
5. А. С. Боровик-Романов, *ЖЭТФ* **36**, 75 (1959).
6. А. С. Боровик-Романов, *ЖЭТФ* **36**, 766 (1959).
7. А. С. Боровик-Романов, В. И. Ожогин, *ЖЭТФ* **39**, 27 (1960).
8. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнес, Л. А. Прозорова, *ЖЭТФ* **45**, 64 (1963).
9. Е. Г. Рудашевский, *ЖЭТФ* **46**, 134 (1964).
10. А. С. Боровик-Романов, Е. Г. Рудашевский, *ЖЭТФ* **47**, 2095 (1964).
11. А. С. Боровик-Романов, В. А. Тулин, *Письма в ЖЭТФ* **1**, 18 (1965).
12. В. И. Ожогин, *ЖЭТФ* **48**, 1307 (1965).
13. А. С. Боровик-Романов, В. Ф. Мещеряков, *ЖЭТФ* **53**, 853 (1967).
14. Г. Д. Богомолов, Ю. Ф. Игонин, Л. А. Прозорова, Ф. С. Русин, *ЖЭТФ* **54**, 1069 (1968).
15. Л. А. Прозорова, *ЖЭТФ* **57**, 1967 (1969).
16. А. С. Боровик-Романов, В. Ф. Мещеряков, *Письма в ЖЭТФ* **8**, 425 (1968).
17. Б. С. Думеш, В. М. Егоров, В. Ф. Мещеряков, *ЖЭТФ* **61**, 320 (1971).
18. А. Н. Бажан, *ЖЭТФ* **66**, 1086 (1974).
19. А. Н. Бажан, *ЖЭТФ* **67**, 1520 (1974).
20. А. С. Боровик-Романов, В. Г. Жотиков, Н. М. Крейнес, *ЖЭТФ* **74**, 2286 (1978).
21. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **32**, 1547 (1957).
22. T. Morija, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
23. I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **34**, 1106 (1963).
24. А. А. Антипин, В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, *ФТТ* **6**, 2178 (1964).
25. А. С. Боровик-Романов, Н. Ю. Икорникова, В. Ф. Мещеряков, Е. Г. Рудашевский, *Кристаллография* **12**, 488 (1967).
26. Б. Н. Гречушников, В. Ф. Корягин, *ФТТ* **7**, 3123 (1965).
27. Chihiro Kikuchi and L. M. Matarrese, *J. Chem. Phys.* **33**, 601 (1960).
28. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 1, Мир, Москва (1972), с. 552.
29. В. Ф. Мещеряков, Б. Н. Гречушников, И. Н. Калинкина, *ЖЭТФ* **66**, 1870 (1974).
30. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Физматгиз, Москва (1972).
31. А. Abragam and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A* **206**, 173 (1951).
32. В. В. Еременко, А. И. Беляева, *ФТТ* **6**, 3646 (1964).
33. Hang Nam Ok, *Phys. Rev.* **181**, 563 (1969).
34. M. J. Berggren, G. F. Imbusch, and P. L. Scott, *Phys. Rev.* **188**, 187 (1969).
35. L. Rimai, H. Statz, M. J. Weber et al., *Phys. Rev. Lett.* **4**, 125 (1960).