

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.04.02 - Физика

Профиль: Теоретическая физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И
МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ Li₃N:Fe**

Студент 2 курса группы 06-719

«20» июня 2019 г.

Загидуллин Д. И. (Загидуллин Д. И.)

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

«17» июня 2019 г.

Малкин Б. З. (Малкин Б. З.)

Заведующий кафедрой теоретической физики

д.ф.-м.н., профессор

«20» июня 2019 г.

Прошин Ю. Н. (Прошин Ю. Н.)

Казань-2019

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Спектр иона железа в $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}^{1+}$	5
1.1 Обзор литературы	5
1.2 Структура кристаллической решетки, электронная конфигурация Fe^{1+} и волновые функции свободного иона.....	8
1.3 Гамильтониан электрон-электронного взаимодействия.....	10
Глава 2. Параметры кристаллического поля	15
2.1 Расчет параметров кристаллического поля в приближении точечных зарядов.....	15
2.2 Биполярное разложение кулоновского потенциала	17
2.3 Явный вид функции $b_{k0}^0(r_1, r_2; R)$	20
2.4 Радиальные волновые функции R_{3d} и R_{2p}	23
2.5 Расчет параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов	26
Глава 3. Расчет спектра иона железа в $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}^{1+}$ во внешнем магнитном поле	32
3.1 Энергия Зеемана	32
3.2 Расчет спектра с учетом магнитного поля. Магнитный момент	33
Глава 4. Расчет спектра иона железа в $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}^{2+}$	36
Заключение	39
Список литературы	40

Введение

Ключевыми свойствами функциональных магнитных материалов являются большая магнитная анизотропия и коэрцитивная сила. Этими свойствами обладают соединения редкоземельных элементов. Поэтому для изготовления мощных постоянных магнитов используют соединения редкоземельных металлов. Например, SmCo_5 или $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Однако создание данных соединений связано с большими финансовыми затратами, поэтому вопрос о нахождении альтернативы материалов стоит довольно остро.

Среди имеющихся в литературе работ, связанных с $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}$, не было таких, в которых рассматривалась бы данная система с микроскопической точки зрения, в частности, с использованием теории кристаллического поля. Поэтому была поставлена следующая цель настоящей работы: теоретическое исследование спектральных и магнитных характеристик $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}$. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- 1) Получить спектры ионов Fe^{1+} и Fe^{2+} в гексагональном кристаллическом поле,
- 2) Рассчитаны параметры КП в модели точечных зарядов,
- 3) Учесть вклады в параметры КП, связанные с эффектами перекрывания,
- 4) Рассчитать спектры ионов железа в магнитном поле, получить зависимость намагниченности от магнитного поля.

Следует также отметить некоторые особенности изучаемого нами соединения. Во-первых, кристаллические поля, формируемые ионами N^{3-} в качестве лигандов переходного иона в неорганических соединениях ранее не изучались. В предыдущих работах, связанных с $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}$ [3], были проведены квантово-химические расчеты, в данной работе мы рассмотрели соединение

$\text{Li}_3\text{N:Fe}$, используя теорию кристаллического поля, что позволило непосредственно выполнить анализ влияния лигандов N^{3-} . Также в данной системе присутствуют линейные цепочки $\text{N} - \text{Fe} - \text{N}$ вдоль кристаллографической оси с (рис. 4), которые определяют магнитные свойства рассматриваемых кристаллов при больших концентрациях ионов железа, в то время как взаимодействия между цепочками существенно слабее, в результате цепочку $\text{N} - \text{Fe} - \text{N}$ можно рассматривать как одномерную.

В данной работе использовано приближение кристаллического поля (КП). При использовании этого метода основной проблемой является определение параметров КП, которые следует вводить с учетом экспериментальных данных. Экспериментальных данных по спектру возбуждений кристаллов $\text{Li}_3\text{N:Fe}$ нет, но известны вышеперечисленные характеристики: магнитный момент и высота энергетического барьера, которые позволяют подобрать параметры КП. Мы также обсуждаем физические обоснования при оценках величин этих параметров.

Глава 1. Спектр иона железа в $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}^{1+}$

1.1 Обзор литературы

В работе [1] был обнаружен большой магнитный момент на ионах Fe^{1+} с электронной оболочкой $3d^7$ в соединении $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$, а именно $5\mu_B$ на один ион железа при $x = 0.16$ в магнитном поле $H = 70$ кЭ при температурах $T < 200$ К. Эта величина гораздо выше спинового магнитного момента $M_S = 3\mu_B$, соответствующего основному терму 4F ($S = 3/2$) ионов Fe^{1+} , хотя в большинстве случаев магнитное поведение 3d-металлических соединений определяется спиновой составляющей полного углового момента открытой d-оболочки.

В опубликованной позже работе [2] была измерена намагниченность $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ в свирируемом магнитном поле (рис. 1). В магнитных полях, приложенных вдоль оси симметрии с кристалла, с напряженностью $H = 1$ Т намагниченность постоянна (начиная с состояния, полученного охлаждением образца при включенном поле) и соответствует моменту насыщения $\mu_{\text{nac}}^{\parallel c} \approx 5\mu_B$. Напротив, в перпендикулярном поле ($\mathbf{H} \perp c$) намагниченность мала и слабо возрастает с ростом поля. Наблюдались скачки намагниченности вблизи точки $H = 0$ при низких температурах, свидетельствующие о весьма длительных временах релаксации.

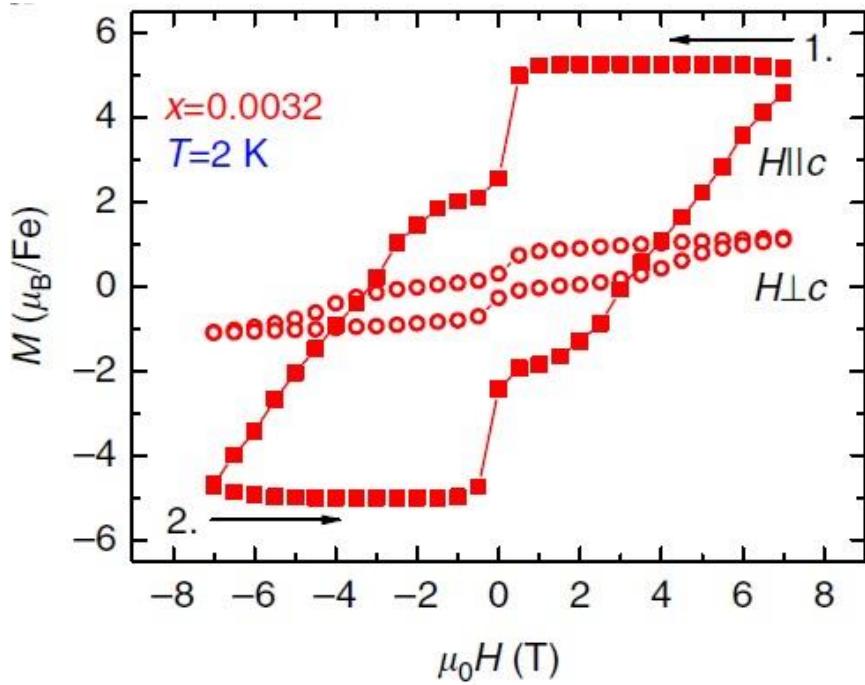


Рис. 1. Петля гистерезиса при $T = 2$ К и $x = 0.0032$ в кристалле $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$.

На другом графике (рис. 2) видно, что с изменением температуры меняется и поведение кривых гистерезиса. А именно, при более низких температурах наблюдается ступенчатый характер изменения намагниченности. С повышением температуры до 16 К петли гистерезиса практически пропадают.

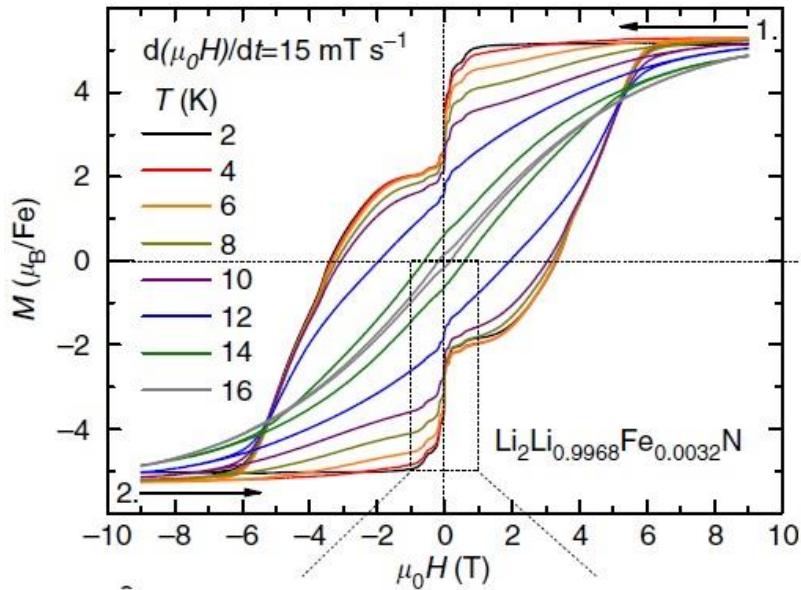


Рис. 2. Петли гистерезиса при различных температурах.

В той же работе [2] была получена температурная зависимость времен релаксации (рис. 3) и найдена высота барьера $\Delta / k_B = 430\text{ K}$, определяющего скорость релаксации. При температуре $T = 16\text{ K}$ релаксация происходит относительно быстро – через 500 секунд после выключения поля намагниченность равна нулю. Однако при более низких температурах даже через 4000 секунд намагниченность отлична от нуля.

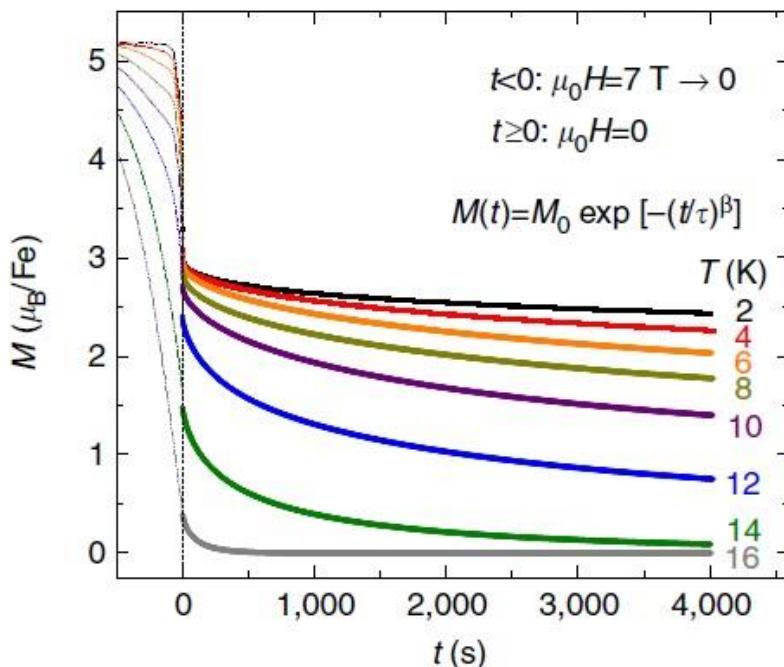


Рис. 3. Времена релаксации при различных температурах.

1.2 Структура кристаллической решетки, электронная конфигурация

Fe¹⁺ и волновые функции свободного иона

В физике твердого тела для изучения реальных кристаллов используется модель кристаллической решетки. Она представляет собой бесконечную трехмерную структуру, которая состоит из узлов. В узлах находятся атомы или ионы. Кристаллическая решетка обладает свойством периодичности, т.е. смещение на вектор

$$\mathbf{R}_{mnk} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + k\mathbf{c}, \quad (1.1)$$

где m, n, k – произвольные целые числа, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – базисные векторы, приводит к совмещению решетки с собой.

Для описания положения всех узлов решетки (т.е. описания самой решетки) пользуются понятием элементарной ячейки. Элементарная ячейка – это параллелепипед, построенный на векторах $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Положение любого узла есть:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^{(0)} + \mathbf{R}_{mnk}, \quad (1.2)$$

где $\mathbf{r}_i^{(0)}$ – положение i -го узла в элементарной ячейке. Для описания всей кристаллической решетки достаточно ввести положения узлов в элементарной ячейке и задать базисные векторы $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

В кристалле Li₃N:Fe базисные векторы имеют следующий вид:

$$\mathbf{a} = (1, 0, 0)a, \mathbf{b} = (-1/2, \sqrt{3}/2, 0)a, \mathbf{c} = (0, 0, 1)c$$

$$a = 364.8 \text{ пм}$$

$$b = 387.5 \text{ пм}$$

Таблица 1. Координаты ионов в элементарной ячейке

Ион	x, a	y, a	z, c
Li1	2/3	1/3	0
Li2	1/3	2/3	0
Li3	0	0	1/2
N	0	0	0

Рассматриваемое в данной работе соединение $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$ состоит из чередующихся плоскостей Li_2N и $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x$, которые перпендикулярны гексагональной оси c (см. рис. 4). Ионы железа прочно связаны с двумя ионами азота, расположенными в цепи параллельно оси c . В то же время связь ионов железа с ионами лития в плоскости $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x$ слаба и зависит от относительного числа ближайших соседей Li и Fe в плоскости.

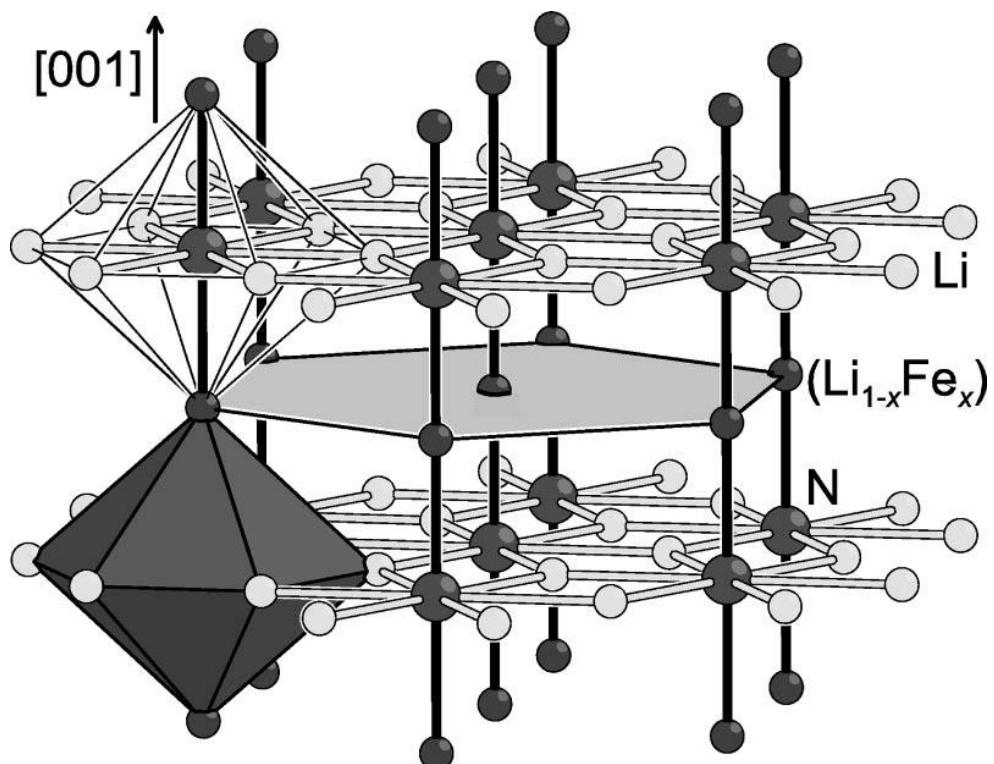


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Li}_3\text{N}: \text{Fe}$ [3].

Внешняя электронная оболочка иона железа Fe^{1+} - $3d^7$. Полное число состояний равно $C_{10}^7 = \frac{10!}{7!(10-7)!} = 120$. Соответствующие матрицы операторов, фигурирующих в гамильтониане иона Fe^{1+} , построены на волновых функциях, которые представляют собой слэтеровские детерминанты. Детерминанты составлены из одноэлектронных волновых функций

$$\psi_{32m\sigma}(\mathbf{r}) = R_{32}(r)Y_{2m}(\theta, \varphi)\chi(\sigma). \quad (1.3a)$$

Запишем (1.3а), используя дираковские обозначения:

$$|n=3, l=2, m=-2, \dots 2, \sigma=\pm 1/2\rangle, \quad (1.3b)$$

где $R_{32}(r)$ - радиальная часть волновой функции, $Y_{2m}(\theta, \varphi)$ - угловая часть волновой функции, которая представляет собой сферическую функцию, $\chi(\sigma)$ - спиновая часть волновой функции, σ - проекция спина на ось z.

1.3 Гамильтониан электрон-электронного взаимодействия

Энергия электростатического взаимодействия между электронами может быть записана в виде

$$H_{ee} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i>j} e^2 \cdot 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \left(\frac{r_-}{r_>} \right)^k \frac{1}{(2k+1)r_>} \cdot Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i) \cdot Y_{kq}^*(\theta_j, \varphi_j). \quad (1.4)$$

Орбитальный момент электронов $l=2$. При вычислении матричных элементов H_{ee} будут возникать интегралы вида: $\int d\Omega Y_{2m} Y_{kq} Y_{2m'}$. Они выражаются через 3j-символы следующим образом:

$$\int d\Omega Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} Y_{l_3 m_3} = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Система симметрична относительно операции инверсии ($\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$), что приводит к условию на k в (1.4):

$$(-1)^k = 1. \quad (1.6)$$

Отсюда следует, что k – четное. Т.к. орбитальный момент электронов на 3d-оболочке равен 2, k может принимать только значения 0, 2, 4. $k=0$ соответствует сдвигу всего спектра, как целого, остается ненулевой вклад от $k=2, 4$.

В итоге матрица H_{ee} будет выражаться через матрицы f_2 и f_4 , которые соответствуют значениям $k=2$ и $k=4$, соответственно. H_{ee} принимает вид:

$$H_{ee} = F_2 \cdot f_2 + F_4 \cdot f_4, \quad (1.7)$$

F_2 и F_4 выражаются через интегралы от радиальных функций R_{32} и $\left(\frac{r_-}{r_+}\right)^p \frac{1}{r}$

($p=2$ соответствует F_2 , $p=4$ соответствует F_4). В настоящей работе F_2 и F_4 – подгоночные параметры. Значения $F_2 = 68467 \text{ см}^{-1}$, $F_4 = 47918 \text{ см}^{-1}$ были получены из сравнения значений энергий термов с энергиями, данными в [4]. Вычисленные энергии термов иона Fe^{1+} равны:

Таблица 2. Термы иона Fe^{1+}

Терм	$E, \text{ см}^{-1}$	Кратность вырождения	Терм	$E, \text{ см}^{-1}$	Кратность вырождения
4F	0	28	2H	13367	22
4P	8967	12	2D_1	14776	10
2G	10378	18	2F	22333	14
2P	13367	6	2D_2	35757	10

1.4 Расчет уровней энергии в кристаллическом поле с учетом спин-орбитального взаимодействия

Полный гамильтониан иона равен $H = H_{CF} + H_{SO} + H_{ee}$. Гамильтониан взаимодействия с кристаллическим полем имеет вид:

$$H_{CF} = \sum_{k,q} B_q^k \cdot C_q^k(\mathbf{r}'), \quad (1.8)$$

где B_q^k – параметры кристаллического поля, C_q^k – сферические тензоры.

Сферические тензоры выражаются через сферические функции:

$$C_q^k(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \cdot Y_{kq}(\theta, \varphi). \quad (1.9)$$

Гамильтониан иона в кристаллическом поле так же, как и гамильтониан электрон-электронного взаимодействия, не содержит спиновых переменных, поэтому матрица H_{CF} диагональна относительно спиновых волновых функций.

Орбитальный момент электронов равный 2 допускает значения $k \leq 4$. $k = 0$ соответствует сдвигу спектра, как целого. Требование инвариантности относительно инверсии оставляет только четные значения k , поэтому ненулевой вклад дают параметры $k = 2, k = 4$.

Кристалл Li₃N:Fe симметричен относительно поворота на угол $\pi/3$ вокруг оси с (рис. 4), это преобразование не меняет энергию H_{CF} . Известно, что $Y_{kq}(\theta, \varphi) \sim e^{iq\varphi}$, тогда требование инвариантности сферических функций при повороте на $\pi/3$ позволяет получить условие на возможные значения q :

$$e^{iq(\varphi + \frac{\pi}{3})} = e^{iq\varphi} \Rightarrow e^{\frac{iq\pi}{3}} = 1, \quad (1.10)$$

откуда получаем, что $q = 6n$, n – целое число.

Окончательно имеем:

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4. \quad (1.11)$$

Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия имеет вид:

$$H_{SO} = \lambda \cdot \sum_i (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i), \quad (1.12)$$

где \mathbf{l}_i – оператор орбитального момента i -го электрона, \mathbf{s}_i – оператор спинового момента i -го электрона. Скалярное произведение можно расписать через произведение операторов проекций моментов:

$$(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z. \quad (1.13)$$

Введем операторы повышения и понижения $l_{\pm} = l_x \pm i l_y$, $s_{\pm} = s_x \pm i s_y$. Тогда гамильтониан спин-орбитального взаимодействия приобретает вид:

$$H_{SO} = \lambda \cdot \sum_i (l_z s_z + \frac{1}{2} s_+ l_- + \frac{1}{2} s_- l_+). \quad (1.14)$$

Операторы $l_+, l_-, l_z, s_+, s_-, s_z$ действуют на одноэлектронные волновые функции (1.3б) следующим образом:

$$\begin{aligned} l_+ |l, m\rangle &= \sqrt{(l+m+1)(l-m)} |l, m+1\rangle \\ l_- |l, m\rangle &= \sqrt{(l-m+1)(l+m)} |l, m-1\rangle \\ l_+ |l, m\rangle &= m |l, m\rangle \\ s_+ |s, \sigma\rangle &= \sqrt{(s+\sigma+1)(s-\sigma)} |s, \sigma+1\rangle \\ s_- |s, \sigma\rangle &= \sqrt{(s-\sigma+1)(s+\sigma)} |s, \sigma-1\rangle \\ s_z |s, \sigma\rangle &= \sigma |s, \sigma\rangle. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет термы на мультиплеты с кратностью вырождения $2J_z + 1$, где J_z – проекция полного момента $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ на ось z .

Постоянная спин-орбитального взаимодействия выбрана равной $\lambda = 341 \text{ см}^{-1}$. Величины параметров КП $B_0^2 = -4380 \text{ см}^{-1}$, $B_0^4 = -691 \text{ см}^{-1}$ были выбраны так, чтобы результаты расчетов магнитных моментов и высоты барьера

соответствовали экспериментальным данным, приведенным в работах [1], [2].

Нижние уровни энергии и соответствующие магнитные моменты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Нижние уровни энергии и магнитные моменты

Номер уровня	E, см ⁻¹	M, μ_B
1	0	-5
1	0	5
2	2	3.35
2	2	-3.35
3	123	1.5
3	123	-1.5
4	328	0.13
4	328	-0.13

Возникает вопрос о механизмах формирования кристаллического поля.

Глава 2. Параметры кристаллического поля

2.1 Расчет параметров кристаллического поля в приближении точечных зарядов

В модели точечных зарядов ионы окружения (лиганды) представляются в виде точечных зарядов Ze . На ион, помещенный в начало координат, действует электрическое поле, созданное точечными лигандами. Энергия взаимодействия электрона, локализованного на ионе железа, и лиганда равна:

$$H_{CF} = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad (2.1)$$

где $\mathbf{r}(r, \theta, \varphi)$ - сферические координаты электрона иона железа,

$\mathbf{R}(R, \Theta, \Phi)$ - сферические координаты лиганда ($r < R$).

Выражение в правой части (2.1) можно разложить в ряд по сферическим функциям:

$$H_{CF} = -Ze^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{1}{R} \left(\frac{r}{R} \right)^k \frac{4\pi}{(2k+1)} Y_{kq}^*(\theta, \varphi) Y_{kq}(\Theta, \Phi). \quad (2.2)$$

Как было показано ранее (в Главе 1), требованиям инвариантности относительно операций симметрии соответствуют значения $k = 2, k = 4, q = 0$.

Вычислим матричные элементы гамильтониана (2.2) на одноэлектронных волновых функциях:

$$\begin{aligned} \langle n=3, l=2 | H_{CF} | n=3, l=2 \rangle &= -4\pi Ze^2 \sum_k \frac{\langle r^k \rangle_{32}}{R^{k+1} (2k+1)} \times \\ &\times Y_{k0}(\Theta, \Phi) Y_{k0}^*(\theta, \varphi) = B_0^{2(moq)} C_0^2 + B_0^{4(moq)} C_0^4. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Параметры кристаллического поля в модели точечных зарядов равны (взаимодействие только с одним лигандром):

$$B_0^{k(\text{точ})} = \frac{-Ze^2}{R^{k+1}} \left\langle r^k \right\rangle_{32} C_0^k(\Theta, \Phi). \quad (2.4)$$

Чтобы вычислить параметры кристаллического поля с учетом всего кристалла, необходимо провести суммирование по всем лигандам:

$$B_0^{k(\text{точ})} = -e^2 \left\langle r^k \right\rangle_{32} \sum_L \frac{Z_L}{R^{k+1}} C_0^k(\Theta, \Phi). \quad (2.5)$$

Расчет в приближении точечных зарядов дает неудовлетворительные результаты, а именно, $B_0^2 = 20348 \text{ см}^{-1}$ и $B_0^4 = 2248 \text{ см}^{-1}$. Такое сильное несоответствие параметров кристаллического поля, полученных из анализа экспериментальных данных в Главе 1, и параметров, рассчитанных в модели точечных зарядов, связано с тем, что ближайшие к Fe^{1+} ионы N^{3-} нельзя рассматривать, как точечные заряды. Электронная оболочка иона N^{3-} перекрываеться с электронной оболочкой Fe^{1+} . Поэтому вклад в кристаллическое поле от двух ближайших ионов азота необходимо рассчитать отдельно, учитывая перекрывание электронных оболочек.

2.2 Биполярное разложение кулоновского потенциала

Чтобы получить правильные значения параметров кристаллического поля, необходимо учесть эффекты перекрывания электронных оболочек ионов Fe¹⁺ и N³⁻.

Энергия кулоновского взаимодействия электрона из 3d-оболочки иона железа с электронами из 2p-оболочки иона азота равна

$$W = \sum_{m'} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{3dm}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{2pm'}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.6)$$

Учитывая формулу (1.3а) для (2.6), получаем:

$$W = \sum_{m'} \int \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{2pm'}(\mathbf{r}_2)|^2 R_{3d}^2(r_1) Y_{2m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{2m}(\theta_1, \varphi_1) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2.$$

Тогда для гамильтониана кристаллического поля получаем выражение:

$$H_{CF} = \sum_{m'} \int \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{2pm'}(\mathbf{r}_2)|^2 R_{3d}^2(r_1) r_1^2 dr_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.7)$$

где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – радиус-векторы электронов ионов железа и азота относительно их ядер (рис. 5).

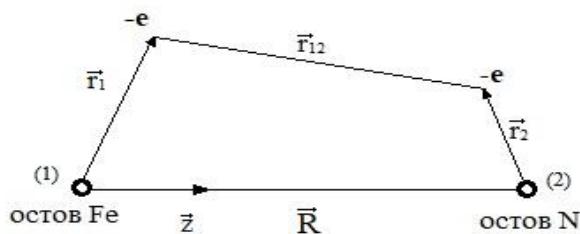


Рис. 5. Взаимодействие между 3d и 2p электронами

Согласно статье [5] обратное расстояние между электронами можно представить в виде:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k_1, k_2, q} b_{k_1 k_2}^q(r_1, r_2; R) C_q^{k_1}(\theta_1, \varphi_1) C_q^{k_2*}(\theta_2, \varphi_2). \quad (2.8)$$

Коэффициенты $b_{k_1 k_2}^q$ приведены ниже. Подставив (2.8) в (2.7), получаем:

$$\begin{aligned} H_{CF} = & 2 \sum_{k_1, k_2, m', q} e^2 C_q^{k_1}(\theta_1, \varphi_1) \int b_{k_1 k_2}^q(r_1, r_2; R) R_{3d}^2(r_1) r_1^2 R_{2p}^2(r_2) r_2^2 dr_1 dr_2 \times \\ & \times \int d\Omega_2 C_q^{k_2*}(\theta_2, \varphi_2) Y_{1m'}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{1m'}(\theta_2, \varphi_2). \end{aligned}$$

Комплексно-сопряженные сферические тензоры и функции выражаются через несопряженные:

$$Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi). \quad (2.9)$$

Произведение трех сферических функций можно выразить через $3j$ -символы. Учитывая формулы (1.5) и (2.9), получаем:

$$\begin{aligned} & \int d\Omega_2 C_q^{k_2*}(\theta_2, \varphi_2) Y_{1m'}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{1m'}(\theta_2, \varphi_2) = \\ & = \sqrt{\frac{4\pi}{2k_2 + 1}} \cdot (-1)^{q+m'} \int d\Omega_2 Y_{k_2, -q}(\theta_2, \varphi_2) Y_{1, -m'}(\theta_2, \varphi_2) Y_{1m'}(\theta_2, \varphi_2) = \\ & = \sqrt{\frac{4\pi}{2k_2 + 1}} \cdot (-1)^{q+m'} \sqrt{\frac{(2k_2 + 1)(2 \cdot 1 + 1)(2 \cdot 1 + 1)}{4\pi}} \times \\ & \times \begin{pmatrix} 1 & k_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & k_2 & 1 \\ m' & -q & -m' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Для $3j$ -символов справедливо следующее соотношение:

$$\sum_m (-1)^m \begin{pmatrix} K & l & l \\ q & -m & m \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} K & l & l \\ q & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{K,0} \delta_{q,0}. \quad (2.11)$$

Используя (2.11), получаем для H_{CF} :

$$H_{CF} = 2 \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ q}} e^2 C_q^{k_1}(\theta_1, \varphi_1) \int b_{k_1 k_2}^q(r_1, r_2; R) R_{3d}^2(r_1) r_1^2 R_{2p}^2(r_2) r_2^2 dr_1 dr_2 \times \\ \times 3 \cdot (-1)^q \delta_{k_2,0} \delta_{q,0} = 6 \sum_k e^2 C_0^k(\theta_1, \varphi_1) \int b_{k0}^0(r_1, r_2; R) R_{3d}^2(r_1) r_1^2 R_{2p}^2(r_2) r_2^2 dr_1 dr_2.$$

Сравнивая с формулой (2.1), получаем выражение, определяющее B_0^k :

$$B_0^k = 6 \cdot e^2 \int b_{k0}^0(r_1, r_2; R) R_{3d}^2(r_1) R_{2p}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \quad (2.12)$$

Далее необходимо учесть явный вид функции $b_{k_1 k_2}^q(r_1, r_2; R)$.

2.3 Явный вид функции $b_{k0}^0(r_1, r_2; R)$

Есть четыре функциональные зависимости $b_{k0}^0(r_1, r_2; R)$, соответствующие четырем областям, показанным на рисунках 6 и 7.

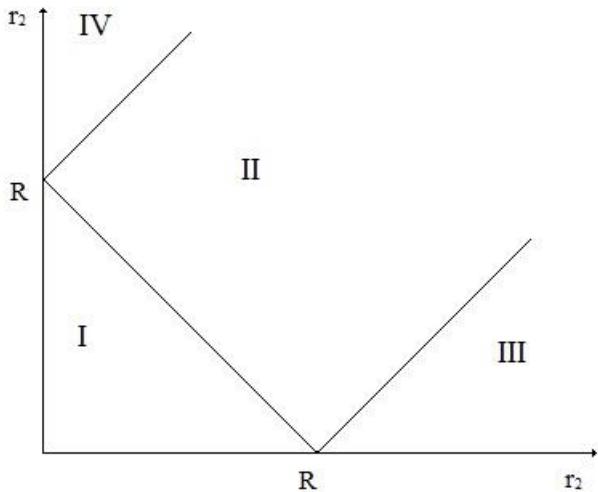


Рис. 6. Четыре области, определяющие функцию $b_{k0}^0(r_1, r_2; R)$

$$\text{Область I: } R > r_1 + r_2, \quad b_{k0}^{0(I)}(r_1, r_2; R) = \frac{r_1^k}{R^{k+1}}$$

$$\text{Область III: } r_2 > R + r_1, \quad b_{k0}^{0(III)}(r_1, r_2; R) = 0$$

$$\text{Область IV: } r_1 > R + r_2, \quad b_{k0}^{0(IV)}(r_1, r_2; R) = \frac{R^k}{r_1^{k+1}}$$

Выражения для b_{k0}^0 получаются в результате двукратного применения формулы разложения обратного расстояния по сферическим функциям (отсюда и название – биполярное разложение).

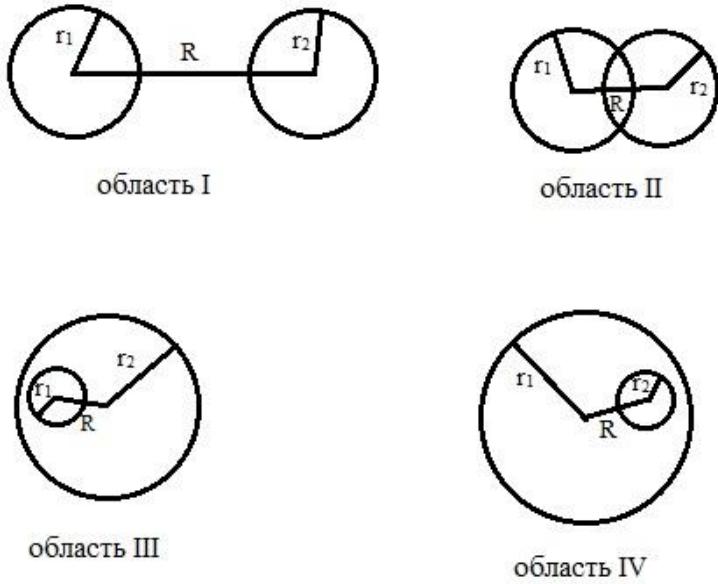


Рис. 7. Альтернативное определение четырех областей

Для области II (в которой и происходит перекрывание) выражение более сложное. Точные формулы приведены в статьях [6], [7]. Здесь же мы дадим только окончательные выражения для $b_{20}^0(r_1, r_2; R)$ и $b_{40}^0(r_1, r_2; R)$.

Область II:

$$\begin{aligned}
 b_{20}^{0(II)}(r_1, r_2; R) = & \frac{r_1^3}{32R^3r_2} \left(\frac{6(r_2 + R)}{r_1} - \frac{(R - r_2)^6}{r_1^6} - 5 \right) + \\
 & + \frac{r_1}{8Rr_2} \left(\frac{3(R^2 - r_2^2)}{4R^2} - \frac{1}{2} \right) \cdot \left(-\frac{4r_1}{R + r_2} - \frac{(R - r_2)^4}{r_1^4} + 5 \right) + \\
 & + \frac{(R^2 - r_2^2)^2}{32R^3r_1r_2} \left(-\frac{2r_1^3}{(R + r_2)^3} - \frac{3(R - r_2)^2}{r_1^2} + 5 \right). \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
b_{40}^{0(II)}(r_1, r_2; R) = & \frac{5(R^2 - r_2^2)^4}{512R^5 r_1^3 r_2} \left(9 - \frac{7(R - r_2)^2}{r_1^2} - \frac{2r_1^7}{(R + r_2)^7} \right) + \\
& + \frac{(R^2 - r_2^2)^2}{128R^3 r_1 r_2} \left(-3 + \frac{14(R^2 - r_2^2)}{4R^2} \right) \cdot \left(9 - \frac{5(R - r_2)^4}{r_1^4} - \frac{4r_1^5}{(R + r_2)^5} \right) + \\
& + \frac{r_1}{32Rr_2} \left(1 - \frac{5(R^2 - r_2^2)}{R^2} + \frac{35(R^2 - r_2^2)^2}{8R^4} \right) \cdot \left(3 - \frac{(R - r_2)^6}{r_1^6} - \frac{2r_1^3}{(R + r_2)^3} \right) + \\
& + \frac{5r_1^3}{256R^3 r_2} \left(-3 + \frac{14(R^2 - r_2^2)}{4R^2} \right) \cdot \left(9 - \frac{(R - r_2)^8}{r_1^8} - \frac{8r_1}{(R + r_2)} \right) + \\
& + \frac{7r_1^5}{512R^5 r_2} \left(-9 - \frac{(R - r_2)^{10}}{r_1^{10}} + \frac{10(R + r_2)}{r_1} \right),
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Тогда для B_0^2 и B_0^4 получаем следующую формулу:

$$\begin{aligned}
B_0^k = & 6e^2 \int_0^R \int_0^{R-r_2} R_{3d}^2(r_1) R_{2p}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 b_{k0}^{0(I)} dr_1 dr_2 + 6e^2 \int_0^\infty \int_{R+r_2}^\infty R_{3d}^2(r_1) R_{2p}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 b_{k0}^{0(IV)} dr_1 dr_2 + \\
& + 6e^2 \int_0^{R+r_2} \int_{R-r_2}^R R_{3d}^2(r_1) R_{2p}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 b_{k0}^{0(II)} dr_1 dr_2 + 6e^2 \int_{R-r_2}^\infty \int_{R+r_2}^{r_2+R} R_{3d}^2(r_1) R_{2p}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 b_{k0}^{0(III)} dr_1 dr_2.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

2.4 Радиальные волновые функции R_{3d} и R_{2p}

Радиальная волновая функция 3d-электрона иона Fe^{1+} взята из статьи [8] (волновые функции многоэлектронных атомов – это приближенные формулы, полученные путем решения уравнений Хартри-Фока):

$$R_{3d}(r) = r^2 \sum_{k=1}^5 n_k A_k e^{-B_k r}, \quad (2.16)$$

n_k – нормировочная постоянная.

Таблица 4. Постоянные, определяющие радиальную 3d волновую функцию (Fe^{1+})

k	1	2	3	4	5
A_k	0.34622	0.02802	0.26834	0.35659	0.18568
B_k	3.70325	11.5	6.01822	2.30361	1.40275

Радиальной волновой функции для электронов 2p-оболочки иона N^{3-} в литературе нет, но есть радиальные волновые функции для электронов F^{1-} и O^{2-} , которые имеют ту же электронную конфигурацию, что и N^{3-} . Однако заряд ядра фтора – $9|e|$, у кислорода – $8|e|$, у азота – $7|e|$, поэтому радиальные волновые функции N^{3-} (а с ними и $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$) шире, чем у O^{2-} . Сравнивая средние значения $\langle r \rangle$ и $\langle r^2 \rangle$ для фтора и кислорода, можно предположить, какие средние значения должны получаться для иона азота.

Таблица 5. Средний и среднеквадратичный радиусы

	F^{1-}	O^{2-}
$\langle r \rangle, a_B$	1.255	2.227
$\langle r^2 \rangle, a_B$	2.205	9.71

Таблица 5 позволяет найти разницу в $\langle r \rangle$ и $\langle r^2 \rangle$ для различных ионов:

$$\Delta r = \langle r \rangle_{F^{1-}} - \langle r \rangle_{O^{2-}} = 0.972,$$

$$\Delta r^2 = \langle r^2 \rangle_{F^{1-}} - \langle r^2 \rangle_{O^{2-}} = 7.505.$$

Тогда предположим, что средний и среднеквадратичный радиусы 2p-оболочки иона N^{3-} отличаются от среднего и среднеквадратичного радиусов 2p-оболочки иона O^{2-} на Δr и Δr^2 соответственно, т.е.:

$$\langle r \rangle_{N^{3-}} = \langle r \rangle_{O^{2-}} + \Delta r = 2.227 + 0.972 \approx 3.2,$$

$$\langle r^2 \rangle_{N^{3-}} = \langle r^2 \rangle_{O^{2-}} + \Delta r^2 = 9.71 + 7.505 \approx 17.22.$$

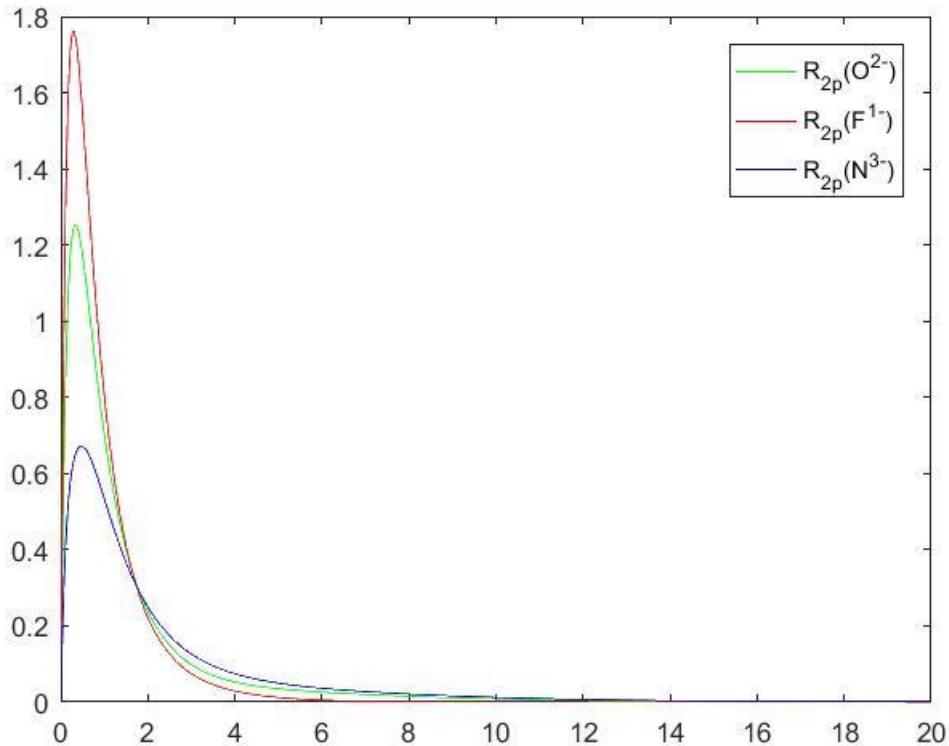


Рис. 8. Радиальные волновые функции электрона 2p-оболочки ионов F^{1-} , O^{2-} , N^{3-} .

Вариацией постоянных B_k в выражении для радиальной волновой функции 2р-оболочки иона O^{2-} получены следующие значения средних величин:

$$\langle r \rangle_{N^{3-}} = 3.2,$$

$$\langle r^2 \rangle_{N^{3-}} = 17.262.$$

Радиальная волновая функция электрона 2р-оболочки иона N^{3-} имеет следующий вид:

$$R_{2p}(r) = r \sum_{k=1}^5 n_k A_k e^{-B_k r}, \quad (2.17)$$

n_k – нормировочная постоянная

Таблица 6. Постоянные, определяющие радиальную 2р волновую функцию N^{3-}

k	1	2	3	4	5
A_k	0.5951	0.29159	0.5153	-0.13422	0.01046
B_k	1.1835	2.43	0.3902	0.78	8.1268

Вклады в параметры кристаллического поля от остова иона азота и вклады от внешней электронной оболочки, соответственно, равны:

$$B_0^{2(\text{остов})} = -12518.4 \text{ см}^{-1} \text{ и } B_0^{4(\text{остов})} = -1141.44 \text{ см}^{-1},$$

$$B_0^{2(\text{внеш})} = 13020 \text{ см}^{-1} \text{ и } B_0^{4(\text{внеш})} = 2124 \text{ см}^{-1}.$$

Вклад от остальной решетки (за исключением 2 ближайших ионов азота):

$$B_0^{2(\text{реш})} = -3464.11 \text{ см}^{-1} \text{ и } B_0^{4(\text{реш})} = 161.93 \text{ см}^{-1}.$$

В итоге получаем следующие параметры кристаллического поля:

$$B_0^2 = 2 \cdot (B_0^{2(\text{остов})} + B_0^{2(\text{внеш})}) + B_0^{2(\text{реш})} = -2459.9 \text{ см}^{-1},$$

$$B_0^4 = 2 \cdot (B_0^{4(\text{остов})} + B_0^{4(\text{внеш})}) + B_0^{4(\text{реш})} = 2127.05 \text{ см}^{-1}.$$

Дальнейшее уточнение постоянных кристаллического поля возможно, если учесть неортогональность электронных волновых функций ионов железа и азота и процессы виртуального переноса электронов (ковалентность).

2.5 Расчет параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов

Согласно модели обменных зарядов волновые функции электрона, локализованного на центральном ионе (в нашем случае на ионе Fe^{1+}) и электрона, локализованного на лиганде, перекрываются.

Матричные элементы гамильтонiana электрона в поле лиганда ν в базисе одноэлектронных волновых функций имеют следующий вид [9]:

$$\langle n, l, m | H_{\nu}^{\text{ec}} | n', l', m' \rangle = \frac{2e^2}{R_{\nu}} \sum_{\alpha} G_{\alpha}(nl | n'l') \langle nlm | \alpha_{\nu} \rangle \langle \alpha_{\nu} | n'l'm' \rangle, \quad (2.18)$$

где $|a_{\nu}\rangle = |n'l'm'\rangle_{\nu}$ - волновые функции электронов, локализованных на заполненных оболочках лиганда, в системе координат S_L , связанной с лигандом, причем ось Z_L направлена вдоль радиус-вектора лиганда \mathbf{R}_{ν} . $G_{\alpha}(nl | n'l')$ - безразмерные параметры модели. Для расчета интегралов (2.18) необходимо повернуть систему координат S , связанную с центральным ионом, так, чтобы оси новой системы координат S' были параллельны осям S_L .

Данный поворот осуществляется следующее преобразование [10]:

$$|nlm\rangle = \sum_{m''} D_{m''m}^{(l)}(\alpha\beta\gamma) |nlm''(\nu)\rangle, \quad (2.19)$$

где $D_{m''m}^{(l)}$ - матрица порядка $2l+1$. Элементы матрицы являются функции углов. С учетом соотношения $D_{m'm}^{(l)*} = (-1)^{m-m'} D_{-m',-m}^{(l)}$ и (2.19), выражение (2.18) принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle n,l,m | H_\nu^{\text{ec}} | n',l',m' \rangle &= \frac{2e^2}{R_\nu} \sum_{\alpha,m'',m''} G_\alpha(nl | n'l')(-1)^{m-m''} \\ &\times D_{-m'',-m}^{(l)} D_{m''m'}^{(l')} \langle nlm''(\nu) | \alpha_\nu \rangle \langle \alpha_\nu | n'l'm'''(\nu) \rangle. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Произведение матриц D можно представить в виде:

$$\begin{aligned} D_{-m'',-m}^{(l)} D_{m''m'}^{(l')} &= \sum_{p=|l-l'|}^{l+l'} (2p+1)(-1)^{m'-m+m''-m''} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m'' & m''' & m''-m''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m & m' & m-m' \end{pmatrix} D_{m''-m'',m'-m'}^{(p)}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Подставив (2.21) в (2.20), получаем:

$$\begin{aligned} \langle n,l,m | H_\nu^{\text{ec}} | n',l',m' \rangle &= \frac{2e^2}{R_\nu} \\ &\times \sum_{\alpha,m'',m''} G_\alpha(nl | n'l')(-1)^{m'+m''} \langle nlm''(\nu) | \alpha_\nu \rangle \langle \alpha_\nu | n'l'm'''(\nu) \rangle \\ &\times \sum_{p=|l-l'|}^{l+l'} (2p+1) \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m'' & m''' & m''-m''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m & m' & m-m' \end{pmatrix} \\ &\times D_{m''-m'',m'-m'}^{(p)}(\alpha\beta\gamma). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Чтобы получить параметры кристаллического поля в модели обменных зарядов, выделим сферический тензор в выражении (2.22). Для этого выразим матричный элемент сферического тензора через $3j$ -символ:

$$\langle l, m | C_q^k | l', m' \rangle = \int d\Omega Y_{lm}^* C_q^k Y_{l'm'} = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int d\Omega Y_{l,-m} Y_{kq} Y_{lm}. \quad (2.23)$$

Учитывая формулу (1.5), получим интеграл (2.23) в виде:

$$\langle l, m | C_q^k | l', m' \rangle = (-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Если в выражении (2.23) провести замену $q = m - m'$, то можно $3j$ -символ заменить матричным элементом сферической функции (2.24):

$$\begin{aligned} \langle n, l, m, \sigma | H_\nu^{ec} | n', l', m', \sigma \rangle &= \frac{2e^2}{R_\nu} \\ &\times \sum_{\alpha, m'', m'''} G_\alpha(nl | n'l') \langle nlm''(\nu) | \alpha_\nu \rangle \langle \alpha_\nu | n'l'm'''(\nu) \rangle \\ &\times \sum_{p=|l-l'|}^{l+l'} \frac{(2p+1)(-1)^{m''-q}}{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}} \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m'' & m''' & m''-m''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \\ &\times D_{m'''-m'', -q}^{(p)}(\alpha\beta\gamma) \langle l, m | C_q^p | l', m' \rangle. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Тогда из (2.25) следует, что параметры кристаллического поля в модели обменных зарядов равны:

$$\begin{aligned} B_q^{p(\text{обм})} &= \frac{2e^2}{R_\nu} \frac{(2p+1)(-1)^{-q}}{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}} \\ &\times \sum_{\alpha, m'', m'''} G_\alpha(nl | n'l') (-1)^{m''} \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m'' & m''' & m''-m''' \end{pmatrix} \\ &\begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \langle nlm''(\nu) | \alpha_\nu \rangle \langle \alpha_\nu | n'l'm'''(\nu) \rangle D_{m'''-m'', -q}^{(p)}(\alpha\beta\gamma). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Волновые функции электронов на заполненных оболочках лигандов имеют вид $|\alpha_\nu\rangle = |n'', l'', m\rangle$. С учетом ортогональности сферических функций и соотношения $D_{0,-q}^{(p)}(\alpha\beta\gamma) = C_{-q}^p(\beta, \gamma)$, выражение (2.26) принимает вид:

$$B_q^{p(\text{обм})} = \frac{2e^2}{R_\nu} \frac{(2p+1)(-1)^{-q}}{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}} \sum_{n'',l'',m} G_\alpha(nl|n'l')(-1)^m \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \langle nlm''(\nu) | n''l''m(\nu) \rangle \langle n''l''m(\nu) | n'l'm(\nu) \rangle C_{-q}^p(\Theta, \Phi). \quad (2.27)$$

Проведем суммирование по лигандам и учтем, что $q=0$. Тогда (2.27) запишется в виде:

$$B_0^{p(\text{обм})} = \sum_\nu \frac{2e^2}{R_\nu} \frac{(2p+1)}{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}} C_0^p(\Theta, \Phi) S_p^{nl,n'l'}(R), \quad (2.28)$$

где

$$S_p^{nl,n'l'} = \sum_{n'',l'',m} G_{n''l''m}(nl|n'l')(-1)^m \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \langle nlm'' | n''l''m \rangle \langle n''l''m | n'l'm \rangle. \quad (2.29)$$

Учитывая только внешнюю оболочку лиганда N^{3-} ($2p^6$: $n'=2$, $l'=1$, $m=0, -1, 1$) для (2.29) получаем:

$$S_p^{nl,n'l'} = G_\sigma^{nl,n'l'} S_\sigma^{nl} S_\sigma^{n'l'} + \gamma_p^{ll'} G_\pi^{nl,n'l'} S_\pi^{nl} S_\pi^{n'l'}, \quad (2.30)$$

$$\gamma_p^{ll'} = -2 \begin{pmatrix} l & l' & p \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} = \frac{l(l+1) + l'(l'+1) - p(p+1)}{\sqrt{l(l+1)l'(l'+1)}}, \quad (2.31)$$

$\gamma_2^{22} = 1$, $\gamma_4^{22} = -4/3$. Параметры G_σ, G_π можно найти, используя экспериментальные данные. Мы будем пользоваться однопараметрической моделью обменных зарядов, когда $G_\sigma = G_\pi = G$.

Вычислим интегралы перекрывания (в нашем случае $n=n'=3$ и $l=l'=2$):

$$\begin{aligned} S_{\sigma}^{32} &= \langle 3, 2, 0 | n ", 1, 0 \rangle = 0.0681 \\ S_{\pi}^{32} &= \langle 3, 2, \pm 1 | n ", 1, \pm 1 \rangle = 0.0896. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Тогда вклад от двух ионов азота в модели обменных зарядов равен:

$$B_0^{p(\text{обм})} = 2 \cdot \frac{2e^2}{R} \frac{(2p+1)}{5} C_0^p(\Theta, \Phi) S_p^{32,32}(R). \quad (2.33)$$

Учитывая формулы (1.10), (2.30) и (2.32) получаем для (2.33) при $p=2$ и $p=4$:

$$B_0^{2(\text{обм})} = 1498.5 \cdot G \text{ см}^{-1},$$

$$B_0^{4(\text{обм})} = -1407.45 \cdot G \text{ см}^{-1}.$$

Учитывая все вклады в параметры КП, получаем значения:

$$B_0^2 = 1498.5 \cdot G \text{ см}^{-1} - 2459.9 \text{ см}^{-1},$$

$$B_0^4 = -1407.45 \cdot G \text{ см}^{-1} + 2127.05 \text{ см}^{-1}.$$

Параметр G может быть выбран, исходя из следующих соображений. В результате перекрывания электронных плотностей ионов азота и железа, в области между ними образуется эффективный положительный заряд $2|S|^2 e$ (S – интеграл перекрывания). Этот заряд взаимодействует с ионами азота и железа. Параметр G служит мерой этого взаимодействия, и его можно представить в виде:

$$G = 2 \left(\frac{1}{R_1} - \frac{3}{R_2} \right) (R_1 + R_2) \quad (2.34)$$

где R_1 – расстояние между ионом железа и эффективным обменным зарядом, R_2 – расстояние между ионом азота и эффективным зарядом. Обычно $R_1 < R_2$ (ионные радиусы катионов меньше, чем у анионов). В нашем случае, исходя

из (2.34), можно предположить, что G мало (≈ 1) и больше нуля. Тогда мы получаем, что вычисленные параметры КП неплохо соотносятся с параметрами, полученными в результате анализа экспериментальных данных.

Мы выяснили, что ближайшие ионы азота нельзя рассматривать, как точечные. Необходимо учитывать эффекты перекрывания электронных плотностей ионов азота и железа. Эти эффекты вносят большой вклад в параметры КП, что видно из сравнения параметров КП, вычисленных в рамках модели точечных зарядов и параметров, рассчитанных с учетом эффектов перекрывания.

Глава 3. Расчет спектра иона железа в $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}^{1+}$ во внешнем магнитном поле

3.1 Энергия Зеемана

При помещении магнитного момента \mathbf{m} во внешнее магнитное поле с индукцией \mathbf{B} он приобретает энергию:

$$W = -(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}).$$

Магнитный момент атома (иона) определяется орбитальной и спиновой составляющими полного углового момента по следующей формуле:

$$\mathbf{m} = (2\mathbf{S} + \mathbf{L})\mu_B, \quad (3.1)$$

где

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

- орбитальный и спиновый моменты атома, суммы соответствующих моментов отдельных электронов. В нашем случае суммирование проводится только по внешней 3d-оболочке, т.к. у замкнутых оболочек спиновый и орбитальный моменты равны нулю.

$$\text{В формуле (3.1)} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 927.4 \cdot 10^{-26} \text{Дж/Тл} - \text{магнетон Бора.}$$

Согласно теореме Крамерса уровни энергии системы, содержащей нечетное число электронов, вырождены как минимум дважды. Это вырождение может сняться только магнитное поле. В нашей системе уровни энергии представляют собой крамерсовые дублеты, что показывает таблица 3.

3.2 Расчет спектра с учетом магнитного поля. Магнитный момент

При учете магнитного поля гамильтониан иона железа принимает вид:

$$H = H_{ee} + H_{SO} + H_{CF} - \mu_B(2S + L) \cdot \mathbf{B}. \quad (3.2)$$

Уровни энергии зависят от магнитного поля. Крамерсовые дублеты расщепляются на 2 подуровня. На рисунках 9 и 10 представлены соответствующие графики.

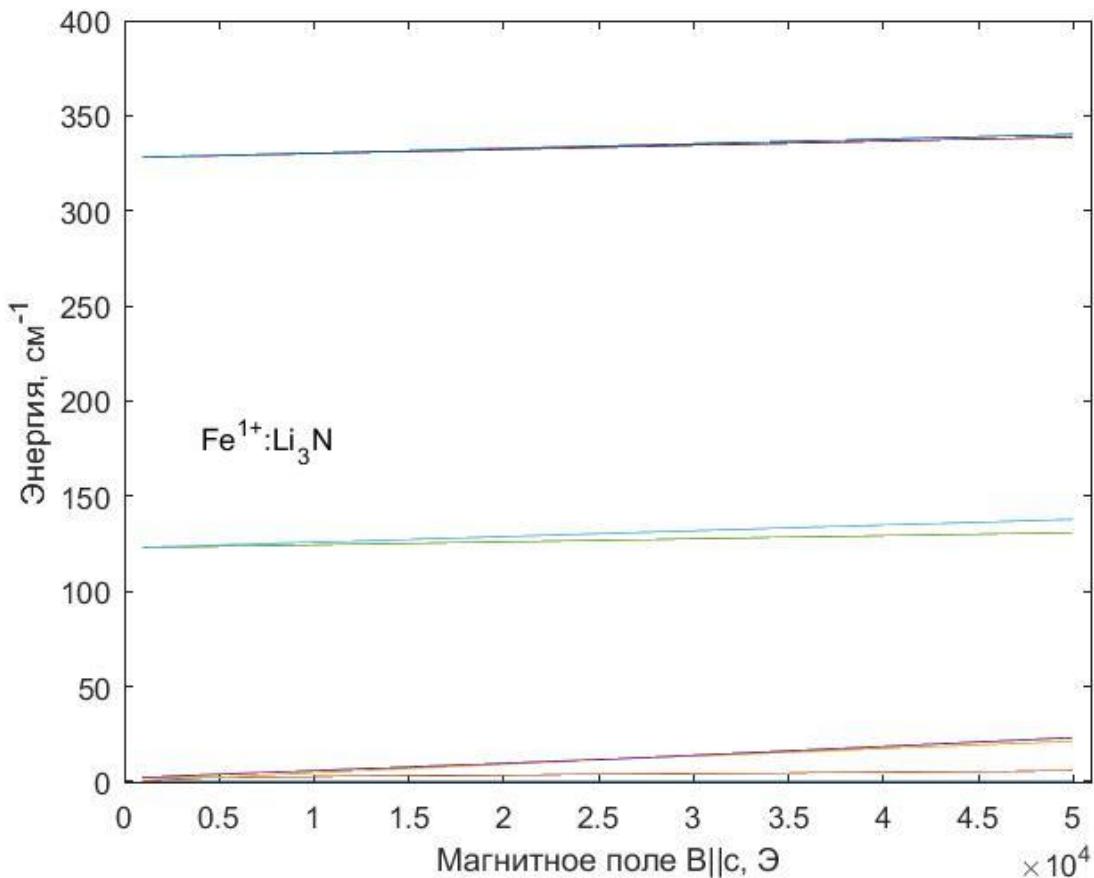


Рис.9. Спектр иона Fe^{1+} в магнитном поле

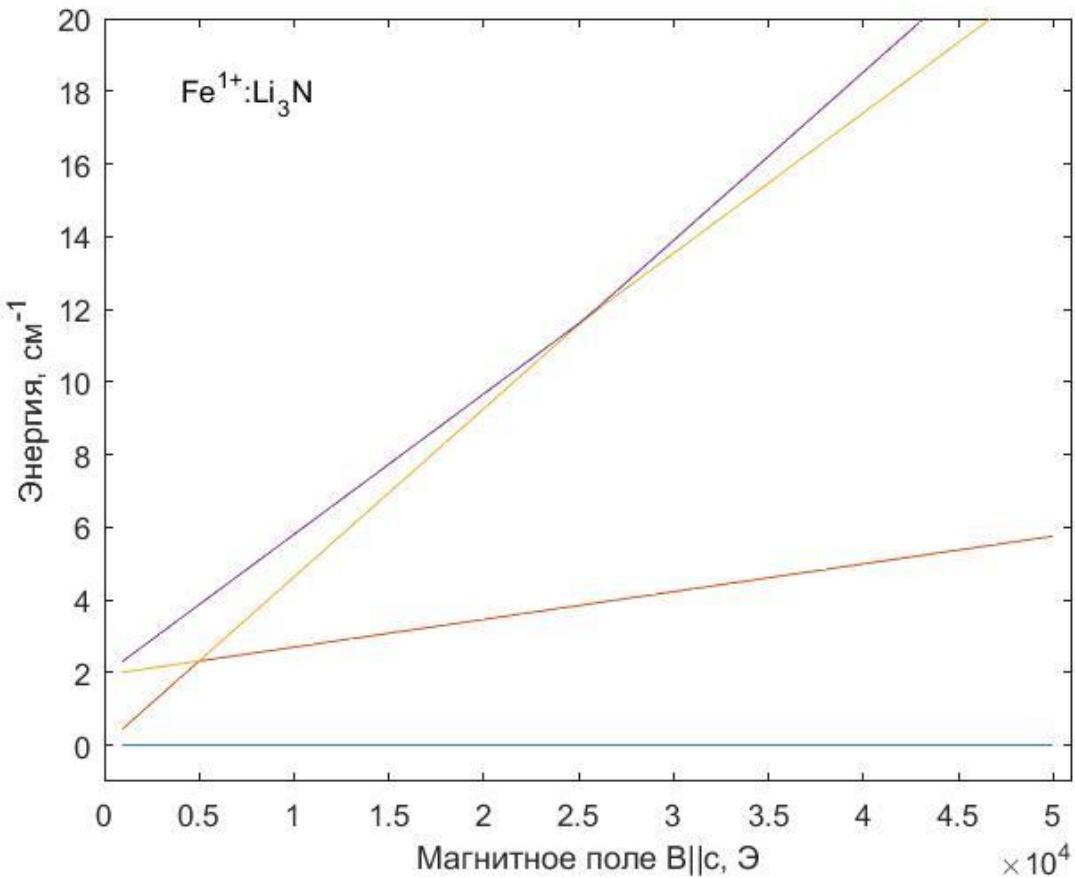


Рис. 10. Спектр иона Fe^{1+} в магнитном поле в более крупном масштабе

Как и ожидалось, магнитное поле расщепило крамерсовы дублеты. Разность энергий между расщепленными уровнями пропорциональна магнитному моменту соответствующего крамерсова дублета.

На рисунке 10 видно, что уровни с различными значениями магнитного момента пересекаются при определенных значениях магнитного поля B (например, при $B = 5000$ Э или $B = 27000$ Э). Следовательно, при таких магнитных полях скорости релаксации могут возрастать, т.к. при антипересечениях перемешиваются волновые функции состояний с различными магнитными моментами (например, при рассмотрении перехода из состояния с $-5\mu_B$ на состояние с $5\mu_B$ не требуется привлекать какие-либо дополнительные механизмы связи состояний с моментами $-5\mu_B$ и $\pm 3\mu_B$).

Также был рассчитан средний магнитный момент в зависимости от магнитного поля при температуре $T = 2$ К. Термодинамическое среднее определяется следующей формулой:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \frac{\text{Sp}(\mathbf{M} \cdot e^{-H/k_B T})}{\text{Sp}(e^{-H/k_B T})}. \quad (3.3)$$

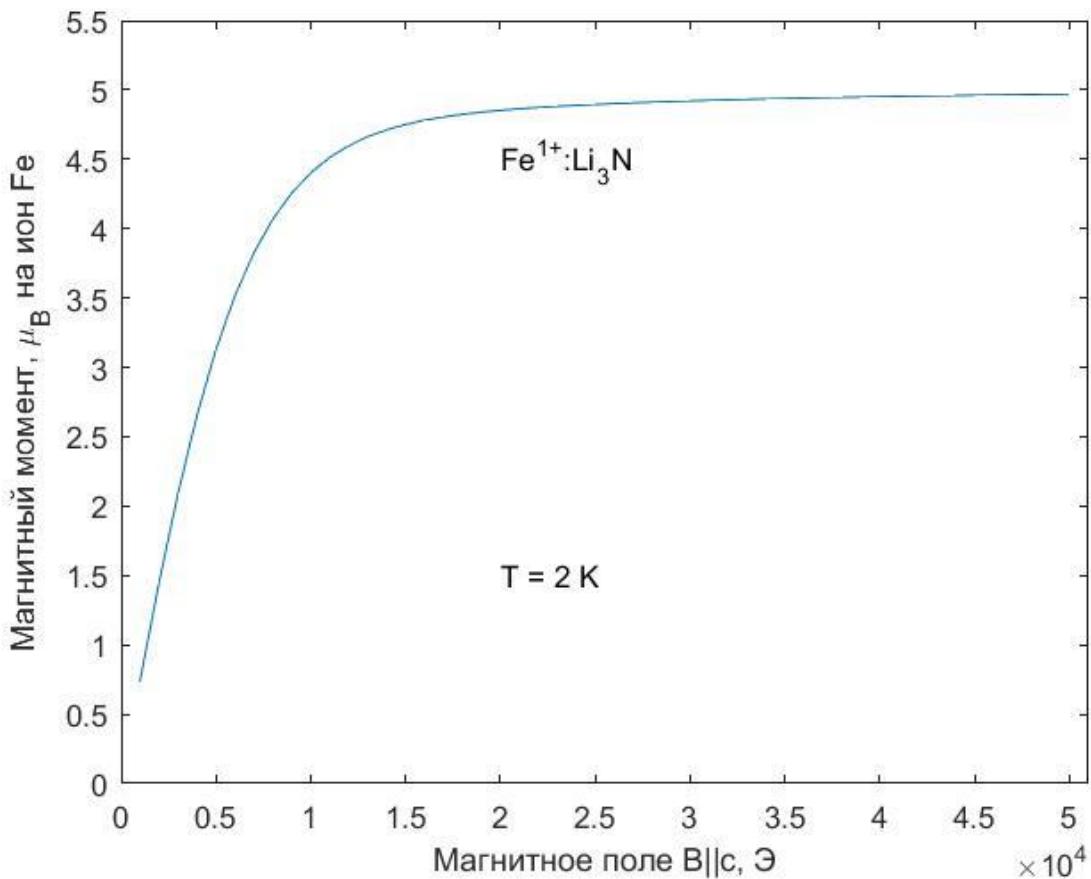


Рис. 11. Средний магнитный момент в зависимости от магнитного поля B при температуре $T = 2$ К

Магнитный момент достигает при насыщении $5\mu_B$, что согласуется с экспериментальными данными.

Глава 4. Расчет спектра иона железа в Li₃N:Fe²⁺

Ион железа Fe²⁺ имеет электронную конфигурацию 3d⁶. Полное число состояний равно $C_{10}^6 = \frac{10!}{6!(10-6)!} = 210$.

Так же, как и в случае одновалентного железа, гамильтониан электронно-электронного взаимодействия представим в виде:

$$H_{ee} = F_2 \cdot f_2 + F_4 \cdot f_4.$$

Параметры F_2 и F_4 будут уже другими, нежели в случае одновалентного железа. Чтобы сопоставить со значениями, описанными в литературе [4], параметры были выбраны следующим образом: $F_2 = 57326$, $F_4 = 42321$ (см⁻¹).

Вычисленные энергии термов иона Fe²⁺:

Таблица 7. Термы иона Fe²⁺

Терм	E, см ⁻¹	Кратность вырождения	Терм	E, см ⁻¹	Кратность вырождения
⁵ D	0	25	¹ S ₁	30034	1
³ H	16196	33	¹ D ₁	31014	5
³ P ₁	18558	9	¹ F	34645	7
³ F ₁	18601	21	³ F ₂	40428	21
³ G	19646	27	³ P ₂	40472	9
¹ I	24293	13	¹ G ₂	46368	9
³ D	24477	15	¹ D ₂	60773	5
¹ G ₁	26097	9	¹ S ₂	79927	1

При учете спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с кристаллическим полем получаются следующие уровни энергии –

см. Таблицу 8 (представлены нижние 8). В расчете были использованы параметры кристаллического поля $B_2^0 = 3330 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0 = -2012 \text{ см}^{-1}$

Таблица 8. Нижние уровни энергии и магнитные моменты иона Fe^{2+} в $\text{Li}_3\text{N:Fe}$

Номер уровня	$E, \text{ см}^{-1}$	M, μ_B
1	0	4.997
1	0	-4.997
2	95	2.999
2	95	-2.999
3	203	1.023
3	203	-1.022
4	297	0.069
4	364	-0.069

Введенные параметры (мы предполагаем нелокальную компенсацию избыточного заряда иона железа вследствие появления вакансии в подрешетке ионов лития) дают возможность получить теоретическую низкотемпературную полевую зависимость намагниченности, согласующуюся, как и в случае изовалентного замещения ионов лития ионами одновалентного железа, с данными измерений (см. рис. 12).

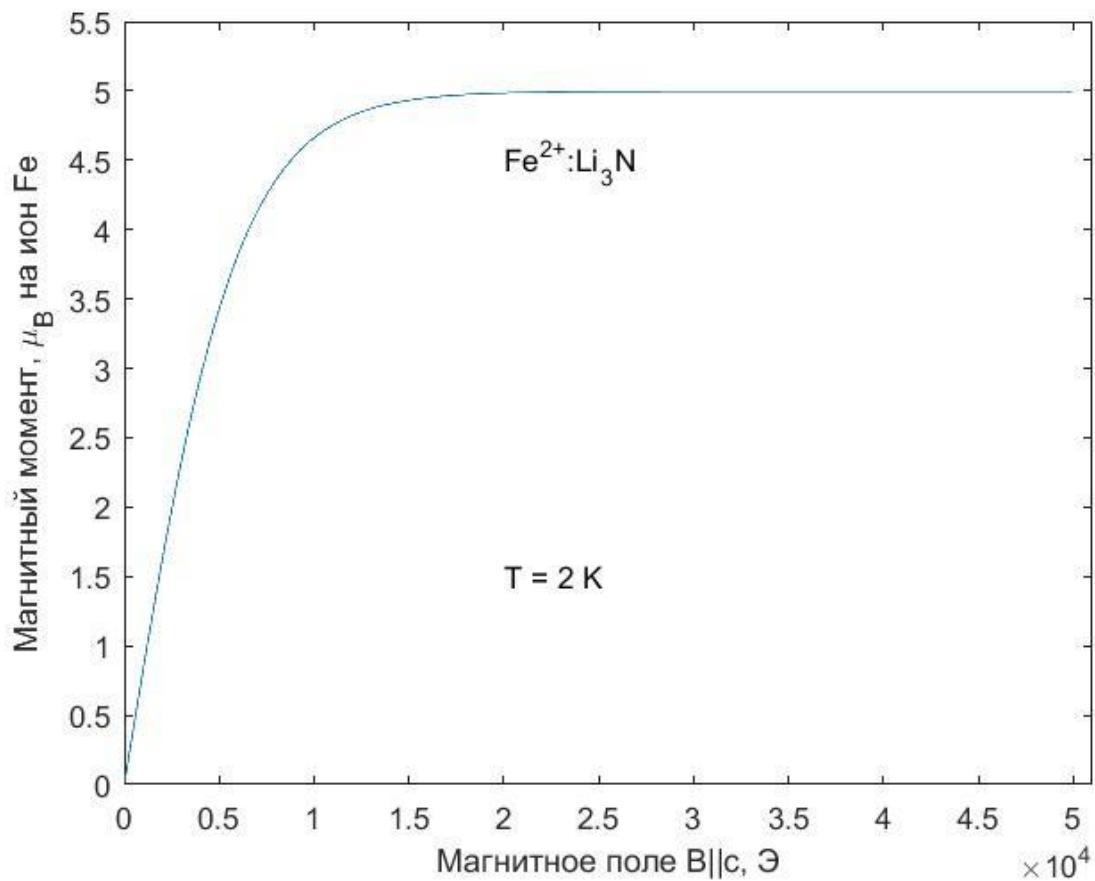


Рис. 12 Средний магнитный момент двухвалентного железа в зависимости от магнитного поля B при температуре $T = 2 \text{ K}$

Заключение

В данной работе были исследованы свойства ионов Fe^{1+} и Fe^{2+} в кристалле Li_3N . Были получены следующие результаты:

- 1) Рассчитаны спектры ионов Fe^{1+} и Fe^{2+} в гексагональном кристаллическом поле.
- 2) Рассчитаны параметры КП в модели точечных зарядов.
- 3) Рассчитан вклад в параметры КП от двух ближайших ионов азота в модели обменных зарядов. Также учтено перекрывание электронных оболочек ионов азота и железа, приводящее к уменьшению энергии электростатического взаимодействия.
- 4) Рассчитаны спектры ионов железа в магнитном поле, магнито-полевые зависимости намагниченности.

В результате работы было показано, что расчет спектральных и магнитных свойств кристалла $\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe}$ в рамках теории кристаллического поля дает возможность интерпретировать и воспроизвести данные измерений. Результаты работы также открывают возможность найти физически обоснованные параметры электрон-фононного взаимодействия и развить в дальнейшем теорию спиновой динамики, в частности, туннелирования намагниченности, в исследованных соединениях.

Автор работы выражает благодарность научному руководителю Малкину Борису Залмановичу за помощь на всех этапах выполнения магистерской работы.

Список литературы

1. Large orbital moments and internal magnetic fields in lithium nitridoferrate (I) / J. Klatyk, W. Schnelle, F. R. Wagner et al. //Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88, №. 20. – P. 207202.
2. Giant magnetic anisotropy and tunnelling of the magnetization in $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$ / A. Jesche, R. W. McCallum, S. Thimmaiah et al. //Nature Communications. – 2014. – Vol. 5. – P. 3333.
3. Novák, P. Electronic structure of lithium nitridoferrate: Effects of correlation and spin-orbit coupling / P. Novák, F. R. Wagner //Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – №. 18. – P. 184434.
4. Avram, N. M. Optical properties of 3d-ions in crystals / N. M. Avram, M. G. Brik // Springer and Tsinghua University Press. – 2013. – Vol. 8. – C. 63.
5. Buehler, R. J. Bipolar expansion of coulombic potentials / R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder // Physical Review. – 1951. – Vol. 83. – №. 3. – P. 628.
6. Еремин, М. В. Теория кристаллического поля в диэлектриках / М. В. Еремин // Сб. Спектроскопия кристаллов. Ред. А. А. Каплянский. Ленинград. – Наука. – 1989. – С. 30-43
7. Buehler, R. J. Bipolar expansion of Coulombic potentials. Addenda / R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder //Physical Review. – 1952. – Vol. 85. – №. 1. – P. 149.
8. Clementi, E. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$ / E. Clementi, C. Roetti //Atomic data and nuclear data tables. – 1974. – Vol. 14. – №. 3-4. – P. 177-478.
9. Malkin, B. Z. Crystal field and electron–phonon interaction in rare earth ionic paramagnets / B. Z. Malkin // Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. – 1987. – Chap. 2. – P. 13-49.
10. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. В 10т. Т3 Квантовая механика (нерелятивистская теория). / Л.Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 800 с.