

Переходы с переносом заряда и оптические спектры ванадатов

© А.В. Зенков

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: andreas@r66.ru

(Поступила в Редакцию 27 мая 2004 г.

В окончательной редакции 26 июля 2004 г.)

В рамках кластерного подхода рассмотрены особенности состояний и переходов с переносом заряда (ПЗ) $O 2p \rightarrow V 3d$ в октаэдрическом комплексе $(VO_6)^{9-}$. Вычислены приведенные матричные элементы оператора электродипольного перехода на многоэлектронных волновых функциях, соответствующих начальному и конечному состояниям при переходе с ПЗ. Параметризация результатов позволила вычислить относительные интенсивности разрешенных переходов с ПЗ без учета смешивания различных конфигураций одинаковой симметрии. В рамках теории Танабе–Сугано с учетом этого смешивания вычислены энергии многоэлектронных переходов с ПЗ и их действительные интенсивности. Моделирование оптического спектра $LaVO_3$ показало наличие сложной, состоящей из 81 линии полосы переходов с ПЗ с главными максимумами при 6.3–7.3 eV и дополнительными максимумами в области ≈ 3 и $\approx 8-9$ eV общей протяженностью ≈ 10 eV. Результаты модельных расчетов согласуются с экспериментом и демонстрируют ограниченность широко распространенных представлений о простой структуре спектра переходов с ПЗ.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-96068.

1. Введение

Одной из актуальных проблем физики сильнокоррелированных систем является выяснение природы формирования электронной структуры и энергетического спектра оксидов $3d$ -элементов, представляющих собой исходные системы для создания новых перспективных материалов (от высокотемпературных сверхпроводников до материалов с колоссальным магнетосопротивлением и высокими нелинейно-оптическими характеристиками). Оптические и магнитооптические методы оказываются весьма эффективными при изучении электронной структуры и энергетического спектра этих соединений. Однако природа низкоэлектрических электронно-дырочных возбуждений в них остается дискуссионной. Высказанная впервые в [1] для иттриевого ферритаграната и развития в [2] для более широкого класса окисных соединений на основе железа идея о переходах с переносом заряда (ПЗ) с кислородного аниона на катион $3d$ -металла как о возможном механизме, определяющем оптические и магнитооптические свойства в ближней ультрафиолетовой области и край фундаментального оптического поглощения, получила в настоящее время широкое распространение [3,4]. Процессы переноса заряда лиганд–металл и металл–лиганд являются устоявшимися концепциями теоретической химии и спектроскопии [5].

Однако последовательная теория состояний и переходов с ПЗ в $3d$ -оксидах отсутствует, что сдерживает прогресс в понимании природы формирования оптического спектра, объяснении эксперимента и в целом в разработке адекватной теории электронной структуры сильнокоррелированных систем. В большинстве работ представление о ПЗ весьма наивно и фактически не

претерпело существенных изменений с момента появления. Особенности оптических спектров в окисных соединениях $3d$ -металлов пытаются связать с некими $2p-3d$ -переходами с ПЗ [6] (как будто указание электронной оболочки точно определяет волновую функцию) или в лучшем случае вспоминают о симметричной t_{2g} -, e_g -классификации $3d$ -электронов в кристаллическом поле и тогда, возвращаясь к истокам [2], оперируют переходами с ПЗ $2p \rightarrow 3d t_{2g}$, $2p \rightarrow 3d e_g$ [7–9]. Но такой „одноэлектронный“ подход к переходам и состояниям с ПЗ совершенно недостаточен не только для количественного, но даже для качественного объяснения наблюдаемых оптических и магнитооптических свойств оксидов $3d$ -металлов.

Одноэлектронные зонные модели, в том числе такие современные модификации, как LDA + U [10], не решают проблему, так как не могут воспроизвести важные эффекты внутриатомных корреляций, формирующих структуру термов в основном и возбужденных состояниях с ПЗ.

Целью настоящей работы является рассмотрение состояний и переходов с ПЗ и оптических спектров ванадатов на основе кластерной модели переходов с ПЗ, хорошо зарекомендовавшей себя при объяснении оптических и магнитооптических спектров ортоферритов, ферритовгранатов, а также ряда диэлектрических купратов и манганитов [11–14]. Преимуществами модели являются физическая наглядность, возможность детального учета межэлектронных корреляций, эффектов кристаллического поля и переменной валентности. В дальнейшем мы предполагаем распространить подобный анализ на сильнокоррелированные оксиды на основе других переходных $3d$ -металлов.

2. Состояния и переходы с ПЗ в ванадатах

Слабо искаженные октаэдрические комплексы $(VO_6)^{9-}$ являются основными оптическими и магнито-оптическими центрами в оксидах со структурой корунда типа V_2O_3 и соединениях с перовскитной структурой RVO_3 (R — трехвалентный ион иттрия или редкой земли). Конфигурация основного состояния комплекса $(VO_6)^{9-}$ включает заполненные преимущественно анионные молекулярные орбитали (МО) $O_{1s,2s,2p}$, заполненные преимущественно катионные МО $V_{1s,2s,2p,3s,3p}$ и частично заполненные МО $3d$ -типа. Основное состояние комплекса — орбитальный триплет $|\kappa_0 \gamma_{2p}^6 t_{2g}^3 T_{1g}\rangle$, где κ_0 обозначает „внутренние“ МО, неизменные в нашем случае, и в дальнейшем опускается. Возбужденные состояния этой электронной конфигурации $|\gamma_{2p}^6 3d^{2s+1} \Gamma_g\rangle$. Переход между основным и каким-либо из возбужденных состояний — так называемый $d-d$ -переход; анионные состояния в нем не участвуют.

Возбужденная конфигурация комплекса с ПЗ образуется при переходе электрона с преимущественно анионной МО на МО $3d$ -типа (t_{2g} или e_g) центрального V^{3+} -иона комплекса. Такая конфигурация условно записывается как $\tilde{\gamma}_{2p}^1 3d^3$, где $\tilde{\gamma}_{2p}^1$ обозначает „дырку“ в анионном МО-остове. Переход между основной и возбужденной конфигурациями — это переход с ПЗ $\gamma_{2p} \rightarrow 3d$ (t_{2g} или e_g).

Конфигурация с ПЗ характеризуется наличием двух незаполненных оболочек: „лигандной“ γ_{2p} - и $3d$ -оболочки. Многоэлектронные состояния конфигурации с ПЗ представимы без учета взаимодействия $2p$ -дырки с $3d$ -электронами как $|\tilde{\gamma}_{2p}^1 2\Gamma_u; 3d^{3 2s'+1} \Gamma'_g\rangle$. Взаимодействие $2p$ -дырки с $3d$ -оболочкой приводит к расщеплению этих состояний на $|\tilde{\gamma}_{2p}^1 2\Gamma_u; 3d^{3 2s'+1} \Gamma'_g : 2s'+1 \tilde{\Gamma}_u\rangle$ -термы. Согласно оценкам [15], величина расщепления может достигать нескольких десятых долей eV.

В соответствии с правилами отбора по четности, спину и квазиоменту электродипольные переходы из основного ${}^3T_{1g}$ -состояния комплекса $(VO_6)^{9-}$ возможны на термы типа ${}^3\mathfrak{G}_u$ ($\mathfrak{G} = T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2$) конфигураций с ПЗ $\tilde{\gamma}_{2p}^1 t_{2g}^3$ (перенос в t_{2g} -оболочку) и $\tilde{\gamma}_{2p}^1 t_{2g}^2 e_g$ (перенос в e_g -оболочку). Среди верхних по энергии МО $2p$ -типа имеются две МО симметрии t_{1u} ($t_{1u}(\sigma)$, $t_{1u}(\pi)$) и одна МО $t_{2u}(\pi)$ -типа. Таким образом, наименьшими энергиями характеризуются шесть одноэлектронных переходов с ПЗ, в симметричных обозначениях записываемые как ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3\mathfrak{G}_u$, а именно $t_{2u}(\pi)$, $t_{1u}(\pi)$, $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$ с расчетными [16] энергиями (здесь и далее для комплекса $(FeO_6)^{9-}$ в „ортоферритном“ окружении) 3.1, 3.9, 5.1 eV соответственно и $t_{2u}(\pi)$, $t_{1u}(\pi)$, $t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$ (расчетные энергии 4.4, 5.3, 6.4 eV соответственно [16]).

Эти одноэлектронные переходы порождают разрешенные в электродипольном приближении многоэлектрон-

ные переходы с ПЗ типа ${}^3T_{1g} - {}^3\mathfrak{G}_u$

$$\gamma_u^6 {}^1A_{1g}; t_{2g}^2 {}^3T_{1g} : {}^3T_{1g} \rightarrow \gamma_u^5 {}^2\gamma_u; t_{2g}^3 {}^{2\sigma+1}\mathfrak{F} : {}^3\mathfrak{G}_u$$

(одноэлектронный переход $\gamma_u \rightarrow t_{2g}$) и

$$\gamma_u^6 {}^1A_{1g}; t_{2g}^2 {}^3T_{1g} : {}^3T_{1g} \rightarrow \gamma_u^5 {}^2\gamma_u; t_{2g}^3 {}^3T_{1g};$$

$$e_g^1 {}^2E_g ({}^{2\sigma'+1}\mathcal{F}) : {}^3\mathfrak{G}_u$$

(одноэлектронный переход $\gamma_u \rightarrow e_g$). Здесь ${}^{2\sigma+1}\mathfrak{F} = {}^4A_2, {}^2E, {}^2T_1, {}^2T_2$; $\mathcal{F} = T_1 \times E = T_1 + T_2$; $\sigma' = 1/2$ или $3/2$. Ограничения связаны с принципом Паули и правилами треугольника по спинам и квазиоментам.

Мерой интенсивности перехода является так называемая сила линии — квадрат модуля приведенного матричного элемента (ПМЭ) оператора перехода между состояниями. ПМЭ оператора электрического дипольного момента на многоэлектронных волновых функциях конечной и начальной конфигураций, соответствующих одноэлектронному переходу с ПЗ $\gamma_u \rightarrow t_{2g}$, имеет вид

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_u^5 {}^2\gamma_u; t_{2g}^3 {}^{2\sigma+1}\mathfrak{F} : {}^3\mathfrak{G}_u || \hat{\mathbf{d}} || \gamma_u^6 {}^1A_{1g}; t_{2g}^3 {}^3T_{1g} : {}^3T_{1g} \rangle \\ & = (-1)^{j(\gamma)+j(\mathfrak{G})-\sigma+\frac{1}{2}} \sqrt{[\mathfrak{F}](2\sigma+1)[\mathfrak{G}]} \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} T_1 & T_2 & \gamma \\ \mathfrak{F} & \mathfrak{G} & T_1 \end{array} \right\} \langle t_{2g}^3 {}^{2\sigma+1}\mathfrak{F} | t_{2g}^3 {}^3T_{1g} \rangle \langle t_{2g} || \hat{\mathbf{d}} || \gamma_u \rangle. \quad (1) \end{aligned}$$

ПМЭ оператора дипольного момента на многоэлектронных волновых функциях конечной и начальной конфигураций, соответствующих одноэлектронному переходу $\gamma_u \rightarrow e_g$, имеет вид

$$\begin{aligned} & \langle \gamma_u^5 {}^2\gamma_u; t_{2g}^3 {}^3T_{1g}; e_g^1 {}^2E_g ({}^{2\sigma'+1}\mathcal{F}) : {}^3\mathfrak{G}_u || \hat{\mathbf{d}} || \gamma_u^6 {}^1A_{1g}; t_{2g}^3 {}^3T_{1g}; \\ & e_g^0 {}^1A_{1g} ({}^3T_{1g}) : {}^3T_{1g} \rangle = (-1)^{j(\gamma)+j(\mathfrak{G})+3\sigma'+\frac{1}{2}} \\ & \times \sqrt{3[\mathfrak{G}](2\sigma'+1)/2} \left\{ \begin{array}{ccc} E & \mathcal{F} & T_1 \\ \mathfrak{G} & T_1 & \gamma \end{array} \right\} \langle e_g || \hat{\mathbf{d}} || \gamma_u \rangle. \quad (2) \end{aligned}$$

В формулах (1), (2) $j(\Gamma)$ — фазовый множитель, который следует положить равным четному числу для представлений $\Gamma = A_1, E, T_2$ группы куба и нечетному в случае представлений $\Gamma = A_2, T_1$; $[\Gamma]$ — размерность представления; $\{\dots\}$ — 6Г-символ; $\langle \dots | \dots \rangle$ — генеалогический коэффициент. Более подробно расчеты обсуждались, например, в [17].

В табл. 1 представлены ПМЭ, допустимые согласно (1).

Три одноэлектронных перехода с ПЗ $t_{2u}(\pi)$, $t_{1u}(\pi)$, $t_{1u}(\sigma) \rightarrow 3d t_{2g}$ порождают в электродипольном приближении тридцать многоэлектронных переходов с ПЗ: три перехода ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{1u}$; шесть переходов ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3E_u$; десять переходов ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1u}$; одиннадцать переходов ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2u}$.

В табл. 2 представлены ПМЭ, допустимые согласно (2).

Таблица 1. Многоэлектронные переходы с ПЗ, порождаемые одноэлектронными переходами $t_{2u}(\pi), t_{1u}(\pi), t_{1u}(\sigma) \rightarrow 3d t_{2g}$

№ п/п	Г	γ	Г	ПМЭ	№ п/п	Г	γ	Г	ПМЭ
1	A_1	T_1	T_1	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$	11	T_1	T_2	E	$\frac{1}{\sqrt{6}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$
2	A_1	T_2	T_2	$\frac{1}{\sqrt{3}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$	12	T_1	T_2	T_1	$\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$
3	E	T_1	T_1	$\frac{1}{\sqrt{6}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$	13	T_1	T_2	T_2	$-\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$
4	E	T_1	T_2	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$	14	T_2	T_1	A_2	$\frac{2}{\sqrt{3}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$
5	E	T_2	T_1	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$	15	T_2	T_1	E	$-\frac{1}{\sqrt{6}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$
6	E	T_2	T_2	$\frac{1}{\sqrt{6}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$	16	T_2	T_1	T_1	$-\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$
7	T_1	T_1	E	$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$	17	T_2	T_1	T_2	$\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$
8	T_1	T_1	T_1	$\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$	18	T_2	T_2	E	$-\sqrt{\frac{3}{2}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$
9	T_1	T_1	T_2	$\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{1u} \rangle$	19	T_2	T_2	T_1	$\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$
10	T_1	T_2	A_2	$\frac{2}{\sqrt{3}} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$	20	T_2	T_2	T_2	$-\frac{1}{2} \langle t_{2g} \hat{d} t_{2u} \rangle$

Таблица 2. Многоэлектронные переходы с ПЗ, порождаемые одноэлектронными переходами $t_{2u}(\pi), t_{1u}(\pi), t_{1u}(\sigma) \rightarrow 3d e_g$

№ п/п	Г	γ	Г	σ'	ПМЭ	№ п/п	Г	γ	Г	σ'	ПМЭ
1	A_1	T_1	T_1	$\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$	15	T_1	T_1	T_2	$\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$
2	A_1	T_1	T_1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$	16	T_1	T_1	T_2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$
3	A_1	T_2	T_2	$\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$	17	T_1	T_2	T_1	$\frac{3}{2}$	$-\frac{\sqrt{6}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$
4	A_1	T_2	T_2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$	18	T_1	T_2	T_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$
5	E	T_1	T_1	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{\sqrt{3}} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$	19	T_1	T_2	T_2	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$
6	E	T_1	T_1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{6}}{3} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$	20	T_1	T_2	T_2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$
7	E	T_1	T_2	$\frac{3}{2}$	0	21	T_2	T_1	T_1	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$
8	E	T_1	T_2	$\frac{1}{2}$	0	22	T_2	T_1	T_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$
9	E	T_2	T_1	$\frac{3}{2}$	0	23	T_2	T_1	T_2	$\frac{3}{2}$	$-\frac{\sqrt{6}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$
10	E	T_2	T_1	$\frac{1}{2}$	0	24	T_2	T_1	T_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$
11	E	T_2	T_2	$\frac{3}{2}$	$-\frac{2}{\sqrt{3}} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$	25	T_2	T_2	T_1	$\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$
12	E	T_2	T_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$	26	T_2	T_2	T_1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$
13	T_1	T_1	T_1	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$	27	T_2	T_2	T_2	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$
14	T_1	T_1	T_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \langle e_g \hat{d} t_{1u} \rangle$	28	T_2	T_2	T_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \langle e_g \hat{d} t_{2u} \rangle$

Три одноэлектронных перехода с ПЗ $t_{2u}(\pi), t_{1u}(\pi), t_{1u}(\sigma) \rightarrow 3d e_g$ порождают в электродипольном приближении тридцать шесть многоэлектронных переходов с ПЗ: шесть переходов ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{1u}$; шесть переходов ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3E_u$; двенадцать переходов ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1u}$; двенадцать переходов ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2u}$.

3. Параметризация результатов

Дальнейшая параметризация результатов возможна в рамках так называемого локального приближения [11], заключающегося в полном пренебрежении многоцентровыми интегралами при вычислении ПМЭ дипольного момента. При этом все ПМЭ дипольного момента, фигурирующие в табл. 1, 2, можно выразить через величины

$\lambda_\sigma, \lambda_\pi$ — эффективные параметры ковалентности для σ -, π -связей — и $d = eR_0$ — дипольный момент, соответствующий катион-анионной связи, при расстоянии между ионами R_0 .

Поскольку ПМЭ $\langle t_{2u}(\pi) || \hat{d} || e_g \rangle, \langle t_{1u}(\pi) || \hat{d} || e_g \rangle, \langle t_{1u}(\sigma) || \hat{d} || t_{2g} \rangle$ оказываются равными нулю в этом приближении, оно эффективно проявляется как дополнительное правило отбора, запрещающее $\pi \rightarrow \sigma$ ($t_{2u}(\pi), t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$)- и $\sigma \rightarrow \pi$ ($t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$)-переходы, даже если они допускаются электродипольными правилами отбора; разрешенными оказываются только переходы с ПЗ σ - σ -типа ($t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$) и π - π -типа ($t_{1,2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$). В дальнейшем будем говорить о „сильных“ (σ - σ и π - π) и „слабых“ (π - σ , σ - π) переходах с ПЗ.

Локальное приближение (если оно приводит к отличному от нуля результату) учитывает основной вклад в величину матричных элементов переходов. При этом возникают поправки первого порядка малости относительно интегралов перекрытия катион–анион [11].

Среди тридцати многоэлектронных переходов (табл. 1) двадцать сильных π – π -переходов ($t_{2u}(\pi)$, $t_{1u}(\pi) \rightarrow 3d t_{2g}$) и десять слабых σ – π -переходов ($t_{1u}(\sigma) \rightarrow 3d t_{2g}$).

Среди тридцати шести многоэлектронных переходов (табл. 2) двенадцать сильных σ – σ -переходов ($t_{1u}(\sigma) \rightarrow 3d e_g$) и двадцать четыре слабых π – σ -перехода ($t_{2u}(\pi)$, $t_{1u}(\pi) \rightarrow 3d e_g$).

Суммарная сила линии для $\gamma_u \rightarrow t_{2g}$ (π – π)-переходов $I_{\pi\pi} = \frac{27}{2} \lambda_\pi^2 d^2$, а для $\gamma_u \rightarrow e_g$ (σ – σ)-переходов $I_{\sigma\sigma} = 12 \lambda_\sigma^2 d^2$. Их отношение $\frac{I_{\pi\pi}}{I_{\sigma\sigma}} = \frac{9}{8} \frac{\lambda_\pi^2}{\lambda_\sigma^2}$, а поскольку $\lambda_\sigma^2 > \lambda_\pi^2$ [11], суммарные интенсивности переходов двух типов сравнимы по величине.

4. Моделирование полосы переходов с ПЗ в ванадатах

Применим изложенные выше теоретические представления для моделирования оптических свойств перовскитных ванадатов RVO_3 .

Следует отметить, что обычно эти соединения (как и все окисные соединения переходных $3d$ -элементов начала ряда) рассматривают как мотт-хэббардовские системы, а не системы с ПЗ, т.е. кулоновская энергия U для них считается меньшей, чем энергия переноса заряда Δ [3]. Однако экспериментальные спектры (как правило, спектры отражения, не свободные от влияния эффектов поверхности образца, что осложняет вычисления на основе соотношения Крамерса–Кронига), привлекаемые обычно для подтверждения этого тезиса, не всегда допускают однозначное толкование. В работе [18] приводятся характерные безупречные рассуждения, относящиеся к спектру оптической проводимости $\sigma(\omega)$ титаната $LaTiO_3$, но аналогично трактуются и спектры других окисных соединений $3d$ -металлов, в том числе ванадатов. Пик в спектре $\sigma(\omega)$ при $\hbar\omega \approx 0.1$ eV приписывается переходу между заполненной и свободной хэббардовскими подзонами, а пик при $\hbar\omega \approx 4$ eV — одноэлектронному $O 2p$ – $Ti 3d(t_{2g})$ -переходу с ПЗ. Но тогда переход с ПЗ $O 2p$ – $Ti 3d(e_g)$ приходится отождествлять с пиком $\hbar\omega \approx 9$ eV (заметим, что разность энергий этих переходов нереально велика!). Логичнее предположить, что переход $O 2p$ – $Ti 3d(t_{2g})$ имеет энергию, меньшую 4 eV, интенсивность его (по сравнению с $O 2p$ – $Ti 3d(e_g)$) невелика, поэтому соответствующий ему пик не разрешается на фоне плато в области 1–4 eV, тогда особенность спектра при 4 eV приписывается более интенсивному переходу $O 2p$ – $Ti 3d(e_g)$. На основе именно такого подхода нами моделировались оптические спектры титанатов [19].

В основу анализа положим следующие предположения.

1) Наивысшей по энергии среди кислородных орбиталей является несвязывающая $t_{1g}(\pi)$ (O_{2p})-орбиталь [20]. Это характерная особенность октаэдрических комплексов типа MeO_6 , где Me — $3d$ -металл.

2) Энергии несвязывающих кислородных состояний в $(VO_6)^{9-}$ -комплексе примем равными энергиями соответствующих состояний в $(FeO_6)^{9-}$ -комплексе [16]. Тогда разности энергий составляют (в eV)

$$E_{t_{1g}(\pi)} - E_{t_{2u}(\pi)} \approx 0.8, \quad E_{t_{1g}(\pi)} - E_{t_{1u}(\pi)} \approx 1.8,$$

$$E_{t_{1g}(\pi)} - E_{t_{1u}(\sigma)} \approx 3.0.$$

Поскольку энергии чисто кислородных состояний зависят главным образом от кристаллического окружения, данное предположение представляется допустимым.

3) При переходе с ПЗ образуется $3d^3$ -конфигурация центрального атома, формально соответствующая Cr^{3+} -иону, поэтому параметры межэлектронного взаимодействия (параметры Рака) B, C , используемые для построения диаграммы Танабе–Сугано (см. далее) возбужденной $3d^3$ -конфигурации с ПЗ, взяты такими же, как для основного состояния иона Cr^{3+} [21] в октаэдрическом кислородном окружении.

4) В качестве реперной точки, определяющей энергии уровней и переходов с ПЗ в $LaVO_3$, примем особенность в спектре оптической проводимости [22], соответствующую энергии ≈ 1.1 eV. Наше предположение состоит в том, что эта особенность связана с запрещенным в электродипольном приближении (по четности) низшим по энергии переходом $t_{1g}(\pi) \rightarrow 3d t_{2g}$ с ПЗ.

5) Взаимодействие $2p$ -дырки с $3d$ -оболочкой нами не учитывалось.

Допущения 2 и 4 позволяют определить энергии одноэлектронных переходов с ПЗ (в eV): $E_{t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}} = 1.1 + 0.8 = 1.9$, $E_{t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}} = 1.1 + 1.8 = 2.9$, $E_{t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}} = 1.1 + 3.0 = 4.1$. С учетом значения $E_{e_g} - E_{t_{2g}} \equiv 10Dq \approx 2.1$ eV [21] для энергии переходов $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$ получаем 4.0 eV, для $t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$ — 5.0 eV, для $t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$ — 6.2 eV.

Для нахождения энергий многоэлектронных переходов с ПЗ, порождаемых данными одноэлектронными, и интенсивностей переходов с учетом смешивания состояний конфигураций t_{2g}^3 и $t_{2g}^2 e_g$ в формулах (1), (2) нами рассчитана диаграмма Танабе–Сугано для $3d^3$ -конфигурации с параметрами $B = 0.09$ eV и $\gamma = C/B = 4.5$ [21] (рис. 1, b). Вертикальной линией отмечено использованное в расчетах значение параметра кристаллического поля $Dq = 0.21$ eV.

Вывожение d^3 -уровня свободного иона снимается кулоновским взаимодействием между электронами (рис. 1, a) и кристаллическим полем (рис. 1, b). Расщепление уровней за счет кристаллического поля при убывающих до нуля параметрах B, C (т.е. уменьшающихся электронных корреляциях) показано на рис. 1, c.

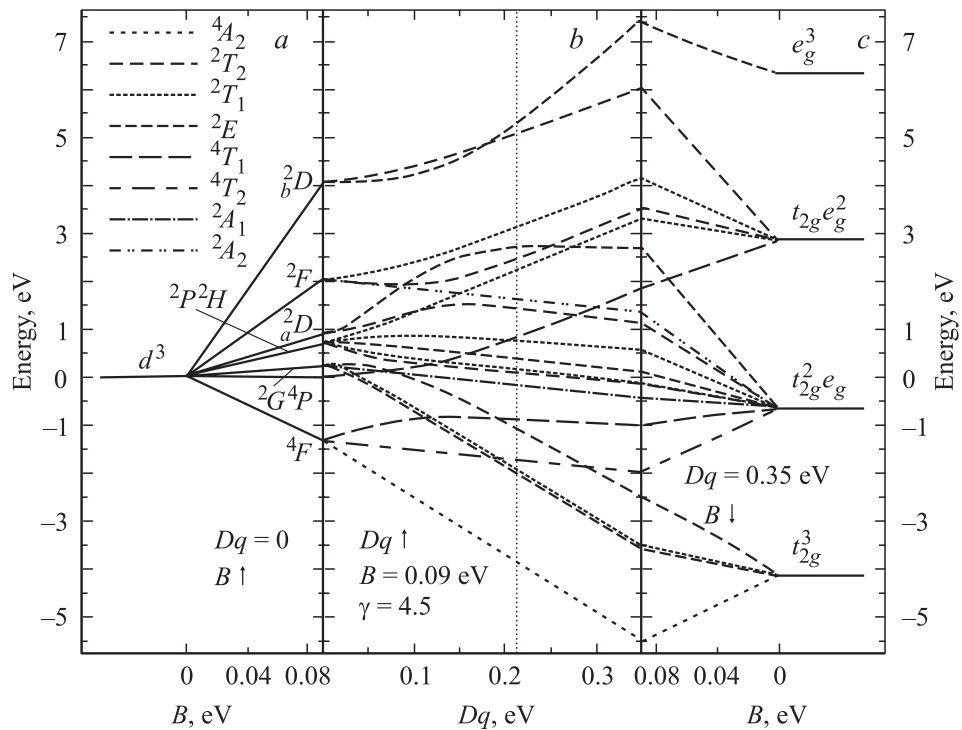


Рис. 1. Корреляционная диаграмма для возбужденной $3d^3$ -конфигурации с переносом заряда в октаэдрическом кристаллическом поле. Вырождение d^3 -уровня свободного иона снимается кулоновским взаимодействием между электронами (а) и кристаллическим полем (b). В центре рисунка показана диаграмма Танабе–Сугано, полученная при значениях параметров Рака $B = 0.09$ eV, $\gamma = C/B = 4.5$. Вертикальной линией отмечено использованное в расчетах значение параметра кристаллического поля $Dq = 0.21$ eV. c — расщепление уровней за счет кристаллического поля при убывающих до нуля параметрах B, C.

Анализ спектров в рамках одноэлектронных зонных моделей (в терминах $2p \rightarrow 3d t_{2g}$ - и $2p \rightarrow 3d e_g$ -переходов с ПЗ) равносильно учету упрощенной картины уровней (рис. 1, c) вместо реальной (рис. 1, b).

Используя данные рассчитанной нами диаграммы Танабе–Сугано, при $Dq = 0.21$ eV мы получили серию интенсивных полос общей протяженностью ≈ 10 eV (от ≈ 2 до ≈ 12 eV). Каждый из шести одноэлектронных переходов с ПЗ $t_{2u}(\pi), t_{1u}(\pi), t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}, e_g$ порождает множество (от 13 до 15) многоэлектронных переходов с близкими, а часто и совпадающими энергиями. Полный спектр состоит из 81 линии.

Нами предпринято моделирование полосы разрешенных электродипольных переходов с ПЗ в оптическом спектре ванадатов типа LaVO_3 .

Поскольку в локальном приближении вклады переходов $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g, t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$ и $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$ не могут быть учтены, мы искусственно ввели соответствующий параметр ковалентности $\lambda_{\pi\sigma} \equiv \lambda_{\sigma\pi}$. На основе представления о сильных и слабых переходах с ПЗ были приняты следующие модельные соотношения: $\lambda_{\pi}^2 = \frac{1}{4}\lambda_{\sigma}^2, \lambda_{\pi\sigma}^2 = \lambda_{\sigma\pi}^2 = 0.07\lambda_{\sigma}^2$. Полуширина линии Γ_r взята одинаковой для всех лоренцевых кривых, соответствующих линиям ПЗ.

Результаты расчета представлены на рис. 2. Парциальные вклады сильных π - π -, σ - σ -переходов и сла-

бых π - σ -, σ - π -переходов (верхняя часть рисунка) в мнимую часть ϵ_2 диагональной компоненты $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ тензора диэлектрической проницаемости вычислены для лучшей передачи структуры спектра при $\Gamma_r = 0.25$ eV. Результирующая кривая в нижней части рисунка (тонкая сплошная линия), представляющая собой сумму всех вкладов, соответствует более реальному значению $\Gamma_r = 0.5$ eV. Все спектры представлены в одних и тех же относительных единицах. В нижней части рисунка приведены также экспериментальный [22] оптический спектр для LaVO_3 (жирная сплошная линия) и экспериментальные спектры [18] для LaVO_3 и YVO_3 (пунктирная и штрихпунктирная линии соответственно). Все экспериментальные данные пересчитаны нами из оптической проводимости $\sigma(\omega)$ в диэлектрическую проницаемость. Результаты модельного расчета хорошо согласуются с экспериментами [18,22,23]. В области $\hbar\omega < 2.5$ eV модельная кривая точно накладывается на экспериментальную [22].

В верхней части рис. 2 представлены также (штриховыми линиями) простые модельные спектры, соответствующие предельному случаю равенства нулю параметров Рака B, C. Межэлектронное взаимодействие приводит к расщеплению линий и взаимному смещению образующихся компонент, так что результирующий спектр отнюдь не напоминает ту картину с одним

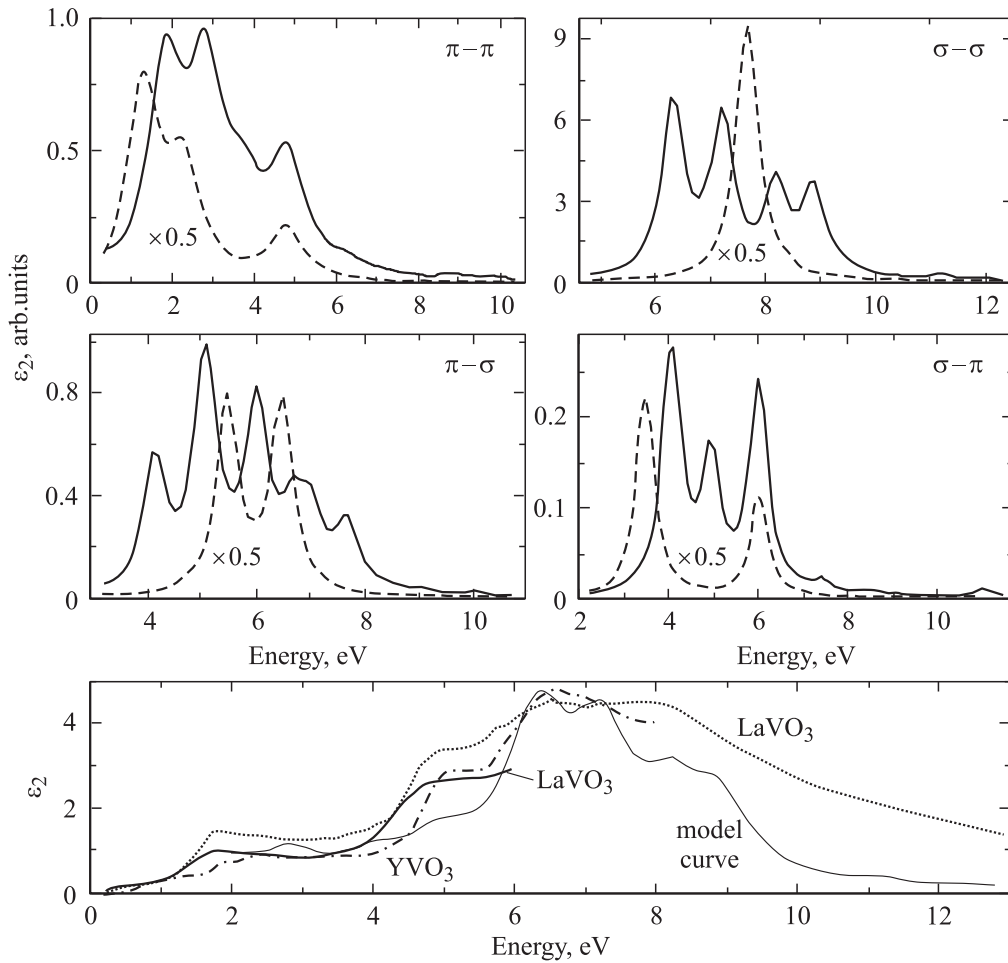


Рис. 2. Результаты теоретического моделирования полосы переходов с ПЗ $O2p-V3d$ в ванадате. В верхней части рисунка показаны парциальные вклады сильных и слабых переходов с ПЗ в $\text{Im } \epsilon$ при наличии (сплошные линии) и в предельном случае отсутствия (штриховые линии) межэлектронного взаимодействия. В нижней части представлены результирующая кривая — сумма всех вкладов (тонкая сплошная линия), а также экспериментальные данные [22] для LaVO_3 (жирная сплошная линия) и данные [18] для LaVO_3 и YVO_3 (пунктирная и штрихпунктирная линии соответственно).

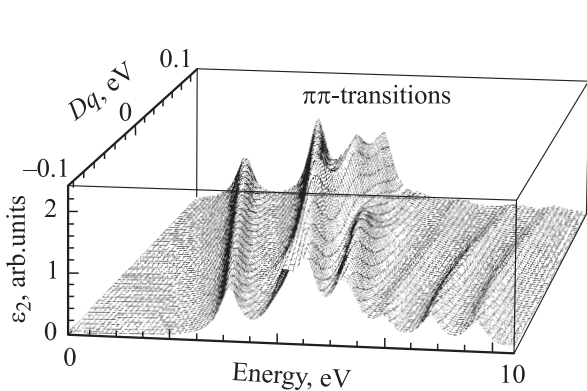


Рис. 3. Результаты теоретического моделирования полосы переходов с ПЗ $O2p-V3d$ в ванадате. Спектральная зависимость парциального вклада в $\text{Im } \epsilon$ сильных $\pi-\pi$ -переходов с ПЗ в зависимости от силы кристаллического поля (величины параметра Dq).

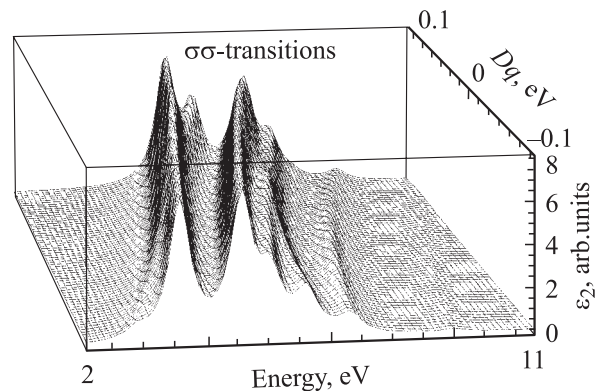


Рис. 4. Результаты теоретического моделирования полосы переходов с ПЗ $O2p-V3d$ в ванадате. Парциальный вклад сильных $\sigma-\sigma$ -переходов с ПЗ в $\text{Im } \epsilon(\omega)$ в зависимости от величины Dq .

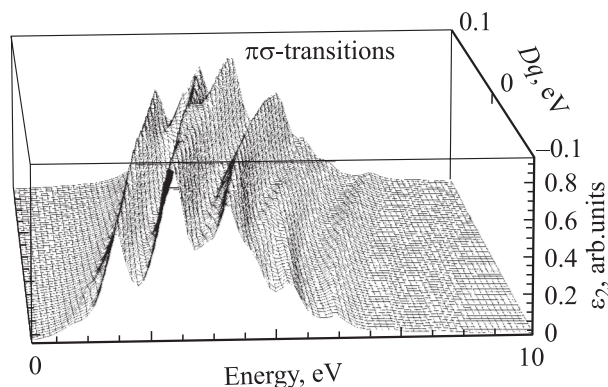


Рис. 5. Результаты теоретического моделирования полосы переходов с ПЗ $O2p-V3d$ в ванадате. Парциальный вклад слабых $\pi-\sigma$ -переходов с ПЗ в $\text{Im}\epsilon(\omega)$ в зависимости от величины Dq .

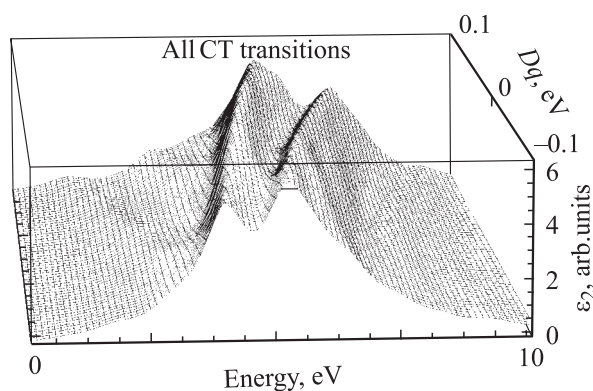


Рис. 6. Результаты теоретического моделирования полосы переходов с ПЗ $O2p-V3d$ в ванадате. Сумма парциальных вкладов всех (сильных и слабых) переходов с ПЗ в $\text{Im}\epsilon(\omega)$ в зависимости от величины Dq .

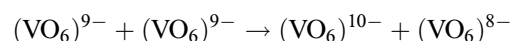
(от „ $2p-3d$ -перехода“) или в лучшем случае с двумя пиками (за счет „ $2p \rightarrow 3d t_{2g}$ “ и „ $2p \rightarrow 3d e_g$ “-переходов“), которая часто имеется в виду при анализе спектров на основе идеи о переходах с ПЗ.

Зависимости оптических спектров от величины параметра кристаллического поля Dq представлены на рис. 3–6. При расчетах парциальных вкладов (рис. 3–5) и полного спектра переходов с ПЗ (рис. 6) приняты указанные выше значения Γ_r . Для возбужденных состояний с ПЗ величина Dq может быть отрицательной, что учтено в расчетах. Варьирование Dq приводит не только к относительному изменению высоты пиков, но и к качественным перестройкам всего спектра.

5. Заключение

В настоящей работе в рамках кластерного подхода, успешно комбинирующего представления теории кристаллического поля и метода МО, рассмотрены особенности состояний и переходов с ПЗ $O2p \rightarrow V3d$ в

октаэдрическом комплексе $(VO_6)^{9-}$. Альтернатива этим (внутрицентровым) переходам с ПЗ — так называемые межцентровые (с участием соседних комплексов) переходы типа реакций диспропорционирования



— нами не рассматривалась (заметим, что межцентровые переходы с ПЗ представляют собой в кластерном приближении не что иное, как мотт-халбардовские междузонные переходы).

С использованием алгебры Рака для группы вращений и группы куба мы вычислили ПМЭ оператора электродипольного перехода на многоэлектронных волновых функциях, соответствующих начальному и конечному состояниям при переходе с ПЗ.

Параметризация результатов позволила вычислить относительные интенсивности разрешенных $\pi-\pi$ - и $\sigma-\sigma$ -переходов с ПЗ без учета смешивания различных конфигураций одинаковой симметрии. Учитывая это смешивание в рамках теории Танабе–Сугано, мы вычислили энергии многоэлектронных переходов с ПЗ и оценили их действительные интенсивности.

Моделирование оптического спектра ванадатов показало наличие сложной, состоящей из 81 (!) линии полосы переходов с ПЗ с главными максимумами при 6.3–7.3 eV и дополнительными максимумами в области $\approx 2-3$ и $\approx 8-9$ eV общей протяженностью ≈ 10 eV. Рассмотрена зависимость структуры спектра от величины кристаллического поля и межэлектронного взаимодействия. Результаты модельных расчетов, несмотря на грубость модельных допущений, хорошо согласуются с экспериментом.

Отсюда очевидна ограниченность широко распространенных представлений о несложной (1–2-пиковой) структуре спектра переходов с ПЗ, диктующая необходимость уточнения традиционной теоретической трактовки многих особенностей в оптических спектрах ванадатов и (с учетом результатов работ [11,19]) других окисных соединений на основе $3d$ -металлов.

Автор выражает признательность А.С. Москвину за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] A.M. Clogston. J. Phys. Rad. **20**, 2–3, 151 (1959).
- [2] F.J. Kahn, P.S. Pershan, J.P. Remeika. Phys. Rev. **186**, 3, 891 (1969).
- [3] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. Rev. Mod. Phys. **70**, 4, 1039 (1998).
- [4] K. Shinagawa. In: Magneto-optics / Ed. S. Sugano and N. Kojima. Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [5] Э. Ливер. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Мир, М. (1987).
- [6] T. Ido, K. Magoshi, H. Eisaki, S. Uchida. Phys. Rev. B **44**, 18, 12094 (1991).
- [7] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura. Phys. Rev. B **54**, 16, R 11 022 (1996).

- [8] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, K. Ishibashi, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **58**, *11*, 6862 (1998).
- [9] N.N. Kovaleva, J.L. Gavartin, A.L. Shluger, A.V. Boris, A.M. Stoneham. *ЖЭТФ* **121**, *1*, 210 (2002).
- [10] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, *2*, 943 (1991).
- [11] A.S. Moskvín. *Phys. Rev. B* **65**, *20*, 205 113 (2002).
- [12] А.В. Зенков, Б.Б. Кричевцов, А.С. Москвин, К.М. Мукимов, Р.В. Писарев, М.М. Рувинштейн. *ЖЭТФ* **96**, *4*, 1397 (1989).
- [13] Ю.П. Гайдуков, А.В. Зенков, С.В. Копчик, Г.С. Кринчик, А.С. Москвин. *Письма в ЖЭТФ* **51**, *4*, 201 (1990).
- [14] A.S. Moskvín, A.V. Zenkov, E.A. Ganshina, G.S. Krinchik, M.M. Nishanova. *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, *1*, 101 (1993).
- [15] А.В. Зенков. Канд. дис. Урал. ун-т, Свердловск (1990).
- [16] А.И. Лихтенштейн, А.С. Москвин, В.А. Губанов. *ФТТ* **24**, *12*, 3596 (1982).
- [17] Д.Т. Свиридов, Ю.Ф. Смирнов, В.Н. Толстой. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*. Наука, М. (1975). С. 24.
- [18] T. Arima, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, *7*, 2488 (1995).
- [19] A.V. Zenkov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, *11*, 2508 (2004).
- [20] D.J. Lam, B.W. Veal, D.E. Ellis. *Phys. Rev. B* **22**, *12*, 5730 (1980).
- [21] И.Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений*. Химия, Л. (1986).
- [22] F. Inaba, T. Arima, T. Ishikawa, T. Katsufuji, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **52**, *4*, R2221 (1995).
- [23] M. Kasuya, Y. Tokura, T. Arima, H. Eisaki, S. Uchida. *Phys. Rev. B* **47**, *11*, 6197 (1993).