

Магнитные свойства кислородных соединений висмута(III)

Э.А.Кравченко, В.Г.Орлов, М.П.Шлыков

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 954–1279
Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182 Москва, пл. Курчатова, 1, факс (495) 196–1870*

Систематизированы и обобщены данные исследований методами ядерного квадрупольного резонанса и СКВИД-магнитометрии магнитных свойств кислородных соединений висмута(III), не содержащих атомов d- или f-элементов. У ряда соединений обнаружены магнитные свойства, прежде не наблюдавшиеся в соединениях элементов главных подгрупп. Результаты исследований формы линий ЯКР ^{209}Bi в нулевом поле, характера расщеплений спектров во внешних магнитных полях различной ориентации относительно осей кристалла, а также формы огибающей квадрупольного спинового эха указывают на существование в соединениях $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, BaBiO_2Cl упорядоченных внутренних магнитных полей порядка 30–250 Гс, значительно превышающих поля, создаваемые магнитными моментами ядер. В монокристалле $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ обнаружен магнетоэлектрический эффект, а эксперименты с использованием СКВИД-магнитометрии выявили в нем парамагнетизм, зависящий от терромагнитной предистории образца. Обсуждены вопросы, касающиеся возможной природы необычных магнитных и электронных свойств оксидных соединений висмута.

Библиография — 49 ссылок.

Оглавление

I. Введение	86
II. Расщепление спектров ЯКР ^{209}Bi кислородных соединений висмута(III) во внутренних магнитных полях	87
III. Эксперименты ЯКР ^{209}Bi на монокристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ во внешних магнитных полях	88
IV. Исследование локальных магнитных полей с помощью анализа огибающей квадрупольного спинового эха	93
V. Результаты измерения намагниченности и магнетоэлектрический эффект в монокристалле $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	96
VI. О возможной природе аномалий в магнитных свойствах оксидных соединений висмута	99
VII. Заключение	100
VIII. Приложение. Расчетная модель ядерного квадрупольного спинового эха	101

I. Введение

Оксид висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и родственные ему соединения служат исходными веществами для синтеза высокотемпературных сверхпроводников и сегнетоэлектриков, а некоторые из них являются материалами с нелинейными оптическими, электроакустическими, пьезоэлектрическими свойствами. Однако, несмотря на интерес исследователей, магнитные свойства

таких соединений изучены недостаточно полно. Данные ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядре ^{209}Bi свидетельствуют о том, что соединения $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, BaBiO_2Cl , $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$, в которых отсутствуют носители магнетизма, — атомы d- или f-элементов, не являются диамагнетиками в традиционном смысле. В этих соединениях существуют упорядоченные локальные магнитные поля (H_{loc}) величиной до 250 Гс, обуславливающие типично зеемановские расщепления спектральных линий ЯКР ^{209}Bi в отсутствие внешних магнитных полей (см. работы ^{1–4} и цитируемую в них литературу). При анализе их спектров ЯКР установлена уникально высокая чувствительность электронных характеристик к воздействию слабых внешних магнитных полей ($H_e < 500$ Э), указывающая на сильную взаимосвязь магнитной и электронной подсистем соединений. Это говорит о принципиальной возможности изменять функциональные свойства соответствующих материалов, воздействуя на них слабыми магнитными полями. Например, во внешнем магнитном поле сильно возрастает интенсивность линий в спектре ЯКР ^{209}Bi соединения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, что не следует из теории зеемановских спектров ЯКР.

Спектроскопия ЯКР представляет собой прямой, наиболее эффективный и точный метод обнаружения и исследования ядерных квадрупольных взаимодействий, поскольку квадрупольный гамильтониан определяется взаимодейст-

Э.А.Кравченко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии фторидов ИОНХ РАН.

Телефон: (495) 955–4822, e-mail: ekravchenko@igic.ras.ru

В.Г.Орлов. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории теоретической физики РНЦ «Курчатовский институт». Телефон: (495) 196–9519, e-mail: orlov@mbslab.kiae.ru

М.П.Шлыков. Инженер той же лаборатории.

Телефон: (495) 196–9519, e-mail: shlykov@mbslab.kiae.ru

Область научных интересов авторов: строение, химическая связь и физические свойства неорганических соединений, теория конденсированного состояния, спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса, моделирование и расчет спектров ядерного квадрупольного резонанса.

Дата поступления 5 августа 2005 г.

нием электрического квадрупольного момента ядра Q (таким моментом обладают все ядра со спином $I > 1/2$) с градиентом электрического поля (ГЭП) кристалла

$$q_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial j} = -\frac{\partial^2 U}{\partial ij},$$

где E_i — напряженность, U — потенциал этого поля в месте нахождения ядра, $i, j = x, y, z$. Измеряемыми величинами являются константа ядерной квадрупольной связи

$$KKC = \frac{eQq_{zz}}{h}$$

(eQ — квадрупольный момент ядра; q_{zz} — максимальная компонента тензора ГЭП в системе главных осей) и параметр асимметрии ГЭП

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}.$$

Их значения непосредственно зависят от распределения электронной плотности вокруг исследуемого ядра, поэтому даже ее слабые возмущения приводят к отчетливо регистрируемым изменениям в спектрах ЯКР. Метод ЯКР может быть использован для изучения широкого круга явлений, сопровождающихся изменениями электрических полей в месте нахождения резонансного ядра, и в обсуждаемых работах он был выбран в качестве основного метода исследований. Физические основы явления ЯКР, возможности метода и его ограничения при решении различных задач неорганической химии изложены в обзорах^{5,6}.

Как показали результаты исследований, методы, основанные на измерении ядерных квадрупольных взаимодействий, обладают высокой чувствительностью к наличию в веществе магнитных полей. Эксперименты, проведенные авторами работ, рассмотренных в данном обзоре, включали изучение формы линий ЯКР ^{209}Bi в нулевом внешнем поле для кристаллических порошков и монокристаллов, характера расщеплений спектров монокристаллов во внешних магнитных полях (H_e) различной ориентации относительно осей образца (зеemanовский эксперимент), а также формы огибающей квадрупольного спинового эха (ОСЭ). В экспериментах по регистрации ОСЭ в спектрах кристаллических порошков можно измерять малые (в пределах ширины линии) величины расщеплений, которые обнаруживаются в виде модуляций кривых ОСЭ. Затем с помощью математического анализа и компьютерного моделирования зеemanовских расщеплений спектров либо формы кривой ОСЭ можно получить информацию о количественных характеристиках внутреннего источника расщепления — напряженности и ориентации локального магнитного поля.

Зеemanовские спектры ЯКР ^{209}Bi большинства соединений, обсуждаемых в данном обзоре, имели мультиплетность, свидетельствующую о магнитной неэквивалентности позиций атомов висмута, поэтому для их компьютерного моделирования было необходимо анализировать свойства симметрии тензора ГЭП. Такой анализ проводился на основе модели кристаллического электрического поля, разработанной автором статьи⁷.

II. Расщепление спектров ЯКР ^{209}Bi кислородных соединений висмута(III) во внутренних магнитных полях

Спектр ЯКР ^{209}Bi в нулевом поле (спин ядра изотопа ^{209}Bi равен $9/2$) состоит из линий четырех переходов между пятью дважды вырожденными уровнями энергии $|\pm m\rangle$ (m — магнитное квантовое число) с частотами, которые для простейшего случая $\eta = 0$ и симметрии, предполагающей магнитную эквивалентность атомов висмута, определяют по формуле

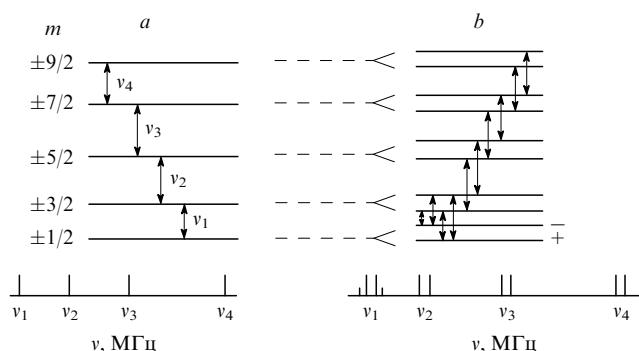


Рис. 1. Схемы квадрупольных уровней и переходов между ними для ядра ^{209}Bi в нулевом (а) и зеemanовском (б) магнитных полях.

$$v_k = \frac{3keQq_{zz}}{2I(2I-1)h},$$

где $k = 1, \dots, 4$. Спектры ЯКР ^{209}Bi монокристалла в нулевом и отличном от нуля внешнем магнитном поле произвольной ориентации относительно осей ГЭП схематически представлены на рис. 1. Постоянное возмущающее магнитное поле H_e в зеemanовском эксперименте снимает двукратное вырождение энергии квадрупольных уровней по магнитному квантовому числу m , поскольку энергия взаимодействия магнитного момента ядра с этим полем различна для ориентаций проекций спина ядра на направления по и против направления H_e . При этом каждая синглетная линия резонансного перехода $\pm m \rightarrow \pm(m+1)$ при $m > 1/2$ расщепляется на дублет с разностью частот

$$\Delta\nu = 2\gamma H_e \cos\theta, \quad (1)$$

где γ — гиромагнитное отношение для квадрупольного ядра, θ — угол между направлением поля H_e и осью q_{zz} градиента электрического поля. Компоненты дублета симметричны относительно исходной нерасщепленной частоты ν_n , и их суммарная интенсивность, согласно данным работы⁸, равна интенсивности исходной нерасщепленной линии. Нижние уровни с $m = \pm 1/2$ при наложении внешнего поля смешиваются с образованием новых состояний ψ_+ и ψ_- и появлением вместо невозмущенного перехода $\nu_{\pm 1/2} \rightarrow \nu_{\pm 3/2}$ квадруплета с частотами

$$\nu_\alpha = \frac{6A}{h} - \frac{1}{2}(3-f)\gamma H_e \cos\theta, \quad (2)$$

$$\nu_\beta = \frac{6A}{h} - \frac{1}{2}(3+f)\gamma H_e \cos\theta,$$

$$\nu'_\alpha = \frac{6A}{h} + \frac{1}{2}(3-f)\gamma H_e \cos\theta,$$

$$\nu'_\beta = \frac{6A}{h} + \frac{1}{2}(3+f)\gamma H_e \cos\theta,$$

где

$$A = \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)},$$

$$f = \left[1 + \left(I + \frac{1}{2} \right)^2 \tan^2\theta \right]^{1/2}.$$

Компоненты квадруплета также симметричны относительно частоты данного невозмущенного перехода.⁸

Таким образом, характерным признаком зеemanовских расщеплений, исключая кристаллографическую неэквивалентность атомных позиций как причину расщеплений,

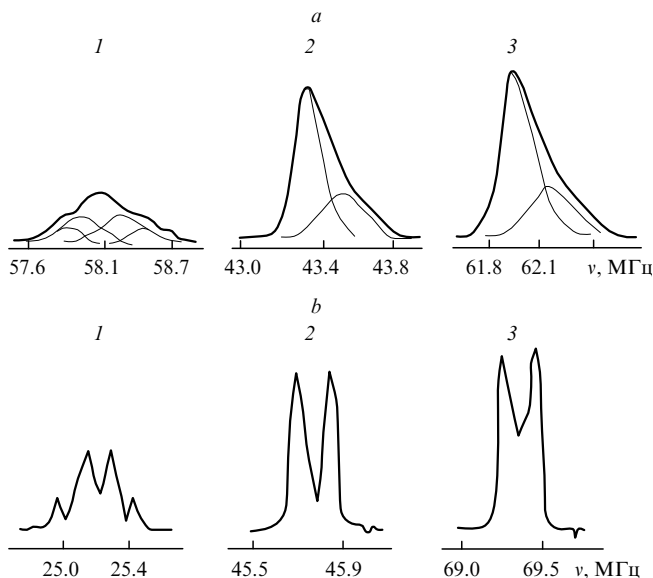


Рис. 2. Спектральные линии ЯКР ^{209}Bi для переходов ν_1 (1), ν_2 (2), ν_3 (3) (см. табл. 1) в образцах $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ (a) и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b), записанные в нулевом внешнем магнитном поле.

служит наблюдение квартета линий для нижнего перехода ν_1 ($\Delta m = 1/2 - 3/2$) и дублетов для остальных переходов ($\nu_2, \dots, \nu_n$). Очевидно, что расстояния между компонентами соответствующих дублетов $\nu_\alpha(\nu'_\alpha)$ и $\nu_\beta(\nu'_\beta)$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \Delta\nu_\alpha &= (3-f)\gamma H_e \cos\theta, \\ \Delta\nu_\beta &= (3+f)\gamma H_e \cos\theta. \end{aligned} \quad (3)$$

Следовательно, для монокристалла число компонент (мультиплетность) и их положение на шкале частот зависят от величины и ориентации внешнего магнитного поля H_e по отношению к осям ГЭП кристалла.

Формы спектральных линий ЯКР ^{209}Bi , наблюдавшиеся в нулевом поле для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, представлены на рис. 2. Видно, что картина их расщеплений типична для зеемановских спектров ЯКР ядер со спином $I > 3/2$: нижняя линия ν_1 (переход между уровнями ядерного спина $\Delta m = 1/2 - 3/2$) расщеплена на квартет, а линии вышележащих переходов ν_2, ν_3 — на дублеты. Это указывает на существование в данных соединениях внутреннего источника магнитных расщеплений — упорядоченного локального магнитного поля H_{loc} , направление которого жестко «привязано» к направлению спина ядра, поскольку такие расщепления наблюдались в

отсутствие внешнего поля не только для монокристаллов, но и для порошков. В порошке каждый кристаллит является монокристаллом для локального магнитного поля, и наблюдение зеемановского спектра для такого образца снимает вопрос о примеси как вероятном источнике расщеплений.

Расщепления спектров ЯКР ^{209}Bi в нулевом магнитном поле позже были обнаружены и для ряда других кислородных соединений висмута: $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$,^{3,4} хотя данные о структуре этих соединений^{9–11} указывают на существование в них единственной кристаллографической позиции атомов висмута и также исключают кристаллографическую неэквивалентность как причину спектральных расщеплений. Анализ расщеплений показал, что для указанных соединений их источником являются упорядоченные локальные магнитные поля от 25 до 250 Гс. Эти значения существенно больше значений магнитных полей, создаваемых ядерными магнитными моментами (порядка нескольких гауссов). Следовательно, их источником может быть только электронная подсистема. В то же время указанные выше значения на несколько порядков меньше, чем H_{loc} в традиционных ферро- и антиферромагнетиках, что свидетельствует о существовании нового явления. Спектры ЯКР ^{209}Bi указанных соединений в нулевом поле и оценочные значения H_{loc} в них по величинам расщеплений приведены в табл. 1.

III. Эксперименты ЯКР ^{209}Bi на монокристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ во внешних магнитных полях

Малые величины расщеплений и низкая интенсивность линий отдельных переходов затрудняли дальнейшие исследования магнитных свойств соединений в нулевом поле. Их продолжали в слабом внешнем магнитном поле с целью изучения зеемановских расщеплений спектров ЯКР ^{209}Bi монокристаллов. Такой подход оказался весьма эффективным, поскольку выяснилось, что зеемановские спектры монокристаллов имеют ряд специфических особенностей, отчетливо выявляющихся при изменении ориентации внешних магнитных полей относительно осей кристаллов. Наиболее подробно были изучены монокристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$.^{12–15}

Внешние магнитные поля H_e напряженностью от 0 до 500 Э прикладывали либо параллельно, либо перпендикулярно направлению радиочастотного поля (H_{rf}), при этом кристаллы поворачивали в катушке вокруг направления H_{rf} на определенный угол α , что приводило к изменению направления H_e относительно кристаллографических осей образцов. Таким способом подробно изучали зависимости формы резонансных линий, их интенсивности и мультиплетности от взаимной ориентации полей, взаимодействующих с магнитными моментами ядер висмута. Эксперименты проводили на

Таблица 1. Спектры ЯКР ^{209}Bi и значения H_{loc} в кислородных соединениях висмута при $H_e = 0$ (значения частот усреднены по расщеплениям).^{2,4}

Соединение	T, К	Частоты (МГц) переходов $\nu_i = m_i \rightarrow m_{i+1}$				eQq/h , МГц	η , %	H_{loc} , Гс
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4			
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$								
Bi(1)	77	25.2	45.8	69.4	92.8	556.7	0.13	171
Bi(2)		39.3	37.2	58.3	79.4	482.6	0.40	136
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$								
Bi(1)	77	21.6	25.1	39.6	53.3	322.6	0.31	—
Bi(2)		58.0	43.4	61.9	86.6	536.9	0.62	250 ± 10
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	77	33.15	50.5	78.0	104.1	626.4	0.19	150 ± 10
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	300	20.4	40.9	61.3	81.7	490.3	0.0	25 ± 5
$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$	77	25.7	51.6	77.35	103.2	618.8	0.0	60 ± 10
	300	25.25	50.5	75.7	101.0	605.9	0.0	—

импульсном спектрометре ЯКР, который позволял вести непрерывное сканирование частоты практически в любом заданном диапазоне.

Монокристалл $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ имел форму параллелепипеда размером $6 \times 9 \times 25$ мм, кристаллографическая плоскость (100) которого была перпендикулярна оси катушки датчика, совпадавшей с направлением $\mathbf{H}_{\text{ст}}$. При последовательном изменении напряженности и ориентации $\mathbf{H}_e$ в процессе эксперимента записывали формы линий ЯКР ^{209}Bi резонансных переходов $\nu_1 - \nu_3$ для различных положений кристалла в катушке.¹²

При одновременном воздействии на спиновую систему локального и внешнего магнитных полей следует ожидать усложнения зеемановского спектра, изображенного на рис. 1, б. Как было сказано выше, вид спектра определяется симметрией кристаллической решетки исследуемого соединения. Число компонент (мультиплетность), их положение на шкале частот и интенсивность зависят также от величины и ориентации полей $\mathbf{H}_e$ и $\mathbf{H}_{\text{лос}}$, поэтому для интерпретации наблюдаемых спектров необходимо их теоретическое моделирование, учитывающее симметрию кристалла.

Комплекс программ моделирования зеемановских расщеплений спектров ЯКР ^{209}Bi кристаллов, использованный авторами работы¹², не содержал приближенных аналитических выражений для энергий уровней ядерного спина и вероятностей переходов между ними. Расчет указанных величин включал диагонализацию квадрупольного гамильтониана и проводился с помощью численной процедуры с любой наперед заданной точностью. Затем моделировалась эволюция спектральных расщеплений для данной напряженности поля H_e и его ориентации относительно осей кристалла. При сопоставлении полученной модели расщеплений с данными эксперимента оценивали напряженность $H_{\text{лос}}$ на атомах висмута и угловые параметры, описывающие его ориентацию относительно осей ГЭП. Основные этапы моделирования зеемановских спектров ЯКР ^{209}Bi , проведенного авторами работы¹² для монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, кратко описаны ниже и обобщены в Приложении.

Согласно результатам рентгеновских исследований^{9,10}, 16 атомов висмута в элементарной ячейке в структуре эвлитина (пр. гр. $\bar{I}43d$), к которой принадлежит $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, занимают позиции *c*-типа, расположенные на оси третьего порядка. Эти позиции характеризуются четырьмя типами магнитно неэквивалентных тензоров ГЭП. Процедура диагонализации последних определяет направление наибольшей компоненты $q_{zz'}$ для каждого тензора ГЭП (x', y', z' — система главных осей тензора) относительно кристаллографической системы координат (x, y, z). Это направление характеризуется двумя углами Эйлера θ и φ , которые связывают системы координат (x, y, z) и (x', y', z') (рис. 3). Третий угол Эйлера ψ , задающий направление осей x' и y' в плоскости, перпендикулярной оси z' , остается неопределенным. Произвольность угла ψ соответствует нулевому значению параметра асимметрии тензора ГЭП для позиций атомов висмута в структуре эвлитина. Угол ψ не влияет на расщепления спектральных линий ЯКР в магнитном поле, от него может зависеть только интенсивность линий. С учетом свойств симметрии решеточного вклада в тензор ГЭП установлена связь между угловыми параметрами главных осей $q_{zz'}$ четырех тензоров ГЭП.¹²

$$\theta, \varphi; \pi - \theta, \varphi; \theta, \pi - \varphi; \pi - \theta, \pi - \varphi. \quad (4)$$

Следовательно, достаточно найти угловые параметры θ и φ главной оси только для одного из тензоров ГЭП, для остальных трех тензоров они определяются с помощью соотношений (4).

В отсутствие внешнего и локального магнитных полей и при $\eta = 0$ энергии уровней E_j ($j = 1, 2, \dots, 10$) ядерного спина и соответствующие им собственные функции Y_j находят с

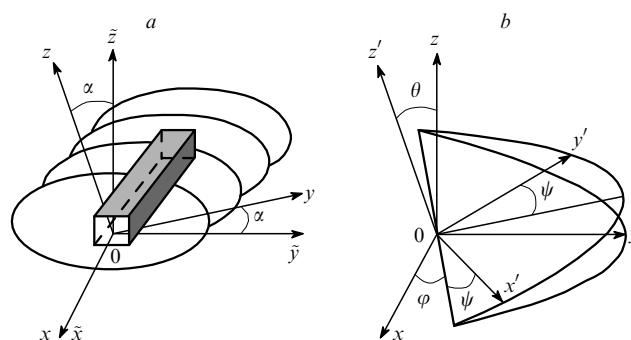


Рис. 3. Взаимное расположение систем лабораторных координат ($\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$) и кристаллографических осей (x, y, z) (а), а также систем кристаллографических осей и главных осей ГЭП (x', y', z') (б).

помощью диагонализации квадрупольного гамильтониана простейшего вида

$$\hat{H}_Q = \frac{eQq}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)], \quad (5)$$

где $eQq/h = 490.3$ МГц (см. табл. 1). Для каждого из четырех тензоров ГЭП частоты переходов между соответствующими квадрупольными уровнями одинаковы, поскольку гамильтониан (5) не зависит от параметров (4). Иными словами, в отсутствие магнитных полей все позиции атомов висмута в решетке эвлитина эквивалентны и их спектры ЯКР неразличимы. При этом наблюдаемые синглетные спектральные линии для каждого из четырех переходов ($k = 1, \dots, 4$, см. рис. 1, а) представляют собой суперпозиции четырех линий одинаковой частоты и интенсивности. Под действием внешнего магнитного поля, направленного под разными углами к четырем системам главных осей тензоров ГЭП, позиции атомов висмута в структуре эвлитина становятся неэквивалентными. Максимальное число компонент, на которые в общем случае может расщепляться линия ЯКР с учетом свойств симметрии ГЭП (4), равно 16 (4 квартета) для перехода $\Delta m = 1/2 - 3/2$ и 8 (4 дублета) для всех остальных переходов. Углы θ и φ можно определить по величине экспериментально измеренных расщеплений спектральных линий в зеемановских спектрах ориентированного монокристалла. Направления полей задают ориентацию осей лабораторной системы координат ($\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$), в которой $\tilde{\mathbf{H}}_{\text{ст}} \parallel \mathbf{H}_{\text{ст}}$ и $\tilde{\mathbf{z}} \parallel \mathbf{H}_e$ (см. рис. 3). Поскольку квадрупольный гамильтониан (5) записывается в системе главных осей тензора ГЭП, то в гамильтониане взаимодействия магнитного момента ядра с внешним магнитным полем $\hat{H}_e$ нужно использовать проекцию вектора $\mathbf{H}_e$ на оси (x', y', z'). Эта процедура выполняется с помощью матрицы вращений D , конкретный вид которой определяется ориентацией кристаллографических осей монокристалла относительно лабораторной системы координат. Следовательно, матрица D зависит от угла поворота образца в радиочастотной катушке из исходного положения, при котором $\alpha = -45^\circ$, а также от углов Эйлера θ , φ и ψ . Напомним, что в описываемых экспериментах¹² монокристалл $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ был расположен в радиочастотной катушке таким образом, что его длинная ось [100] была параллельна оси катушки. Направление $\mathbf{H}_e$ в исходном положении образца было перпендикулярно плоскости (011).

Если спиновая система квадрупольного ядра одновременно возмущена внешним и локальным магнитными полями, то уровни энергии ядерного спина и их собственные функции находят диагонализацией гамильтониана¹²

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_{\text{лос}} + \hat{H}_e, \quad (6)$$

где $\hat{H}_{\text{loc}}$ — гамильтониан взаимодействия магнитного момента ядра висмута с локальным магнитным полем, $\hat{H}_e$ — гамильтониан взаимодействия магнитного момента ядра висмута с внешним зеемановским полем

$$\hat{H}_{\text{loc}} = -g_{\text{Bi}}\mu_{\text{B}}\mathbf{H}_{\text{loc}}\mathbf{I} = \quad (7)$$

$$= -g_{\text{Bi}}\mu_{\text{B}}H_{\text{loc}}(\sin\theta_{\text{loc}}\cos\varphi_{\text{loc}}\cdot I_{x'} + \sin\theta_{\text{loc}}\sin\varphi_{\text{loc}}\cdot I_{y'} + \cos\theta_{\text{loc}}\cdot I_{z'}),$$

$$\hat{H}_e = -g_{\text{Bi}}\mu_{\text{B}}\mathbf{H}_e\mathbf{I} = -g_{\text{Bi}}\mu_{\text{B}}H_e(D_{13}I_{x'} + D_{23}I_{y'} + D_{33}I_{z'}). \quad (8)$$

Здесь $g_{\text{Bi}} = \mu_{\text{Bi}}/\mu_{\text{B}}$, μ_{B} — ядерный магнетон Бора, $\mu_{\text{Bi}} = 4.0797\mu_{\text{B}}$ — магнитный момент ядра висмута, а углы θ_{loc} и φ_{loc} определяют направление $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ относительно главных осей ГЭП.¹²

Компоненты матрицы D для случая $\mathbf{H}_e \perp \mathbf{H}_{\text{rf}}$ имеют вид

$$\begin{aligned} D_{13} &= \cos\psi \cdot \sin\varphi \cdot \sin\alpha + \\ &+ \sin\psi \cdot (\cos\theta \cdot \cos\varphi \cdot \sin\alpha + \sin\theta \cdot \cos\alpha), \\ D_{23} &= -\sin\psi \cdot \sin\varphi \cdot \sin\alpha + \\ &+ \cos\psi \cdot (\cos\theta \cdot \cos\varphi \cdot \sin\alpha + \sin\theta \cdot \cos\alpha), \\ D_{33} &= -\sin\theta \cdot \cos\varphi \cdot \sin\alpha + \cos\theta \cdot \cos\alpha. \end{aligned} \quad (9)$$

Следовательно, в описываемом случае уровни энергии ядерного спина E_j ($j = 1, 2, \dots, 10$) определяются параметрами eQq/h , H_{loc} , θ_{loc} , φ_{loc} , H_e , θ , φ , α .

Очевидно, что при $H_{\text{loc}} = 0$ и $\eta = 0$ обычный зеемановский спектр, который можно наблюдать, если имеется только один тип тензора ГЭП, для перехода v_1 ($\Delta m = 1/2 - 3/2$) состоит из квартета, для остальных переходов — из дублетов (см., например, рис. 4 в работе¹²). Как следует из формул (6), (8) и (9), вклад в расщепление компонент дублетов, обусловленный внешним полем в случае $\mathbf{H}_e \perp \mathbf{H}_{\text{rf}}$, определяется формулой

$$\Delta_e = \frac{2g_{\text{Bi}}\mu_{\text{B}}}{h} H_e (-\sin\theta \cdot \cos\varphi \cdot \sin\alpha + \cos\theta \cdot \cos\alpha). \quad (10)$$

Можно показать, что в случае $\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{H}_{\text{rf}}$ матрица D не зависит от угла α , и формула для Δ_e имеет вид

$$\Delta_e = \frac{2g_{\text{Bi}}\mu_{\text{B}}}{h} H_e \sin\theta \cdot \sin\varphi. \quad (11)$$

С помощью формул (10), (11), а также с учетом связи между угловыми параметрами (см. соотношения (4)), можно построить модель зеемановских спектров ЯКР ^{209}Bi для монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Зеемановские расщепления отдельных переходов для этого монокристалла приведены на рис. 4. Как следует из уравнения (11), в случае $\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{H}_{\text{rf}}$ зеемановские расщепления линий переходов $\Delta m = 3/2 - 5/2$ и других вышележащих переходов должны представлять собой единичные дублеты, поскольку все четыре тензора ГЭП, согласно соотношениям (4), дают одинаковые расстояния между компонентами дублетов. Между тем на рис. 4, с отчетливо видно, что каждая из компонент дублета имеет слабое дополнительное расщепление, которое можно объяснить наличием H_{loc} в соединении $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Вклад H_{loc} в зеемановское расщепление спектров ЯКР описывается формулой

$$\Delta_{\text{loc}} = \frac{2g_{\text{Bi}}\mu_{\text{B}}H_{\text{loc}}\cos\theta_{\text{loc}}}{h}. \quad (12)$$

Очевидно, что наблюдаемое расщепление между компонентами дублетов для переходов $v_2 - v_4$ будет определяться суперпозицией вкладов (11) и (12)

$$\Delta = |\Delta_e + \Delta_{\text{loc}}|. \quad (13)$$

Анализ формы зеемановского расщепления линии v_2 , выполненный с помощью формул (11)–(13), показал, что форма модельной линии наилучшим образом воспроизводит форму экспериментальной (сравните рис. 4, с и f), если к соотноше-

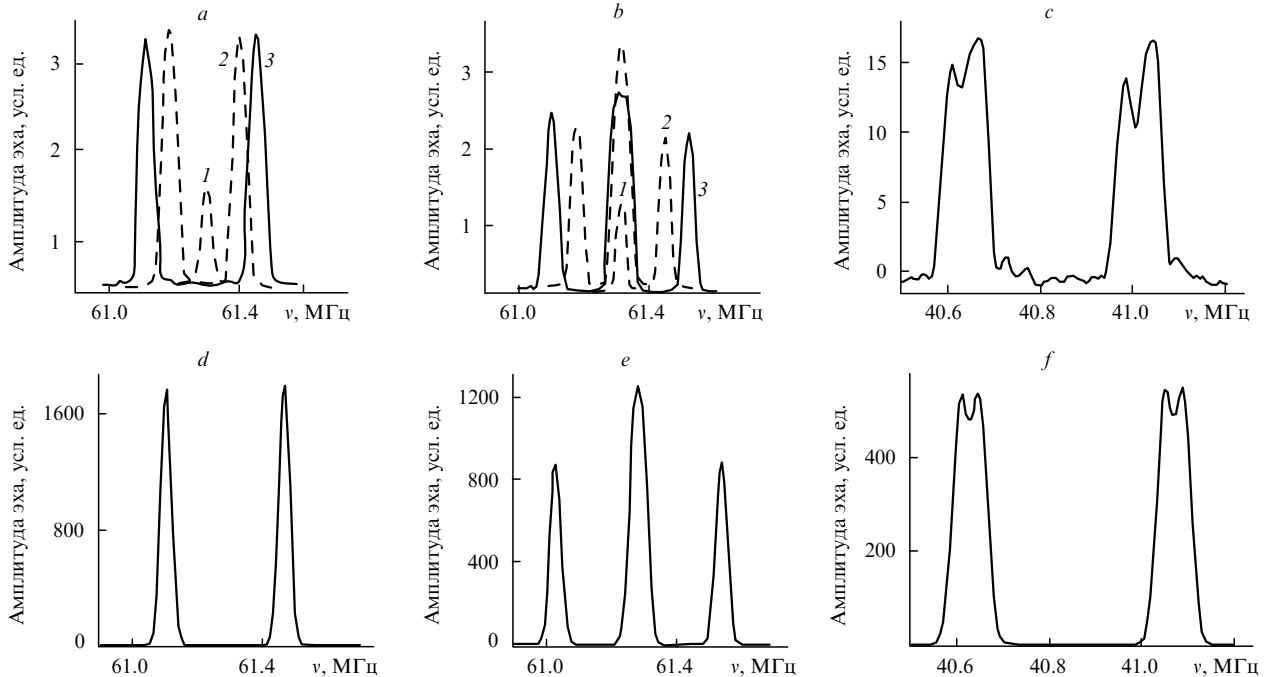


Рис. 4. Экспериментальные (a–c) и модельные (d–f) линии переходов в спектрах ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в зеемановских полях. a, d — линия перехода v_3 ($\Delta m = 5/2 - 7/2$) в поле $\mathbf{H}_e \perp \mathbf{H}_{\text{rf}}$ для ориентации образца $\alpha = 0^\circ$ (см. текст); b, e — $\alpha = 45^\circ$; c, f — линия перехода v_2 ($\Delta m = 3/2 - 5/2$) в поле $\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{H}_{\text{rf}}$. H_e , Э: a, b — 0 (1), 300 (2), 480 (3); c, f — 450; d, e — 480.

ниям (4) для угловых параметров главных осей тензоров ГЭП добавить локальные магнитные поля, т.е.

$$\begin{aligned} \theta, \varphi, H_{\text{loc}} \cos \theta_{\text{loc}}; \quad \pi - \theta, \varphi, -H_{\text{loc}} \cos \theta_{\text{loc}}; \\ \theta, \pi - \varphi, H_{\text{loc}} \cos \theta_{\text{loc}}; \quad \pi - \theta, \pi - \varphi, -H_{\text{loc}} \cos \theta_{\text{loc}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Это означает, что локальные магнитные поля в соединении $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ упорядочены антиферромагнитно. Значение проекции вектора локального поля на главную ось z' тензора ГЭП $H_{\text{loc}} \cos \theta_{\text{loc}}$, оцененное по дополнительным расщеплениям компонент дублета для случая $\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{H}_{\text{rf}}$ (см. рис. 4,с), оказалось равным 30 ± 5 Э.

Угловые параметры θ и φ можно найти с помощью уравнения (10), анализируя формы зеемановских линий ЯКР, полученных при поворотах монокристалла в радиочастотной катушке ($\mathbf{H}_e \perp \mathbf{H}_{\text{rf}}$) на разные углы α . Так, из этой формулы следует, что при $\alpha = 0^\circ$ зеемановский спектр должен иметь форму единичного дублета, что и подтверждается экспериментом (см. рис. 4,а). Значение угла θ , найденное с помощью экспериментальных данных и формулы (10), оказалось равным $61 \pm 3^\circ$.

Из формулы (10) также следует, что зеемановские расщепления для значений углов α , равных $+45^\circ$, -45° и -135° , должны быть одинаковыми. Совпадение расщеплений для указанных значений углов α также было ранее обнаружено экспериментально.¹² Значение угла $\varphi = 54 \pm 3^\circ$ найдено с помощью уравнения (10) из экспериментально определенных расстояний между крайними линиями зеемановских спектров (см. рис. 4,а,б). Более сложная процедура моделирования, которую пришлось провести в работе¹², объяснялась слабым отклонением оси кристалла от направления $\mathbf{H}_{\text{rf}}$ из-за несовершенной формы использовавшегося образца.

Вероятность переходов между уровнями энергии ядерного спина Y_i пропорциональна квадрату матричного элемента

$$\Omega_{ij} = |\langle Y_i | \mathbf{H}_{\text{rf}} \mathbf{I} | Y_j \rangle|^2 = H_{\text{rf}}^2 \omega_{ij}, \quad (15)$$

где для обоих случаев $\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{H}_{\text{rf}}$ и $\mathbf{H}_e \perp \mathbf{H}_{\text{rf}}$ справедливо соотношение

$$\begin{aligned} \omega_{ij} &= |\langle Y_i | D_{11} I_x + D_{21} I_y + D_{31} I_z | Y_j \rangle|^2, \\ D_{11} &= \cos \psi \cdot \cos \varphi - \sin \psi \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi, \\ D_{21} &= -\sin \psi \cdot \cos \varphi - \cos \psi \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi, \\ D_{31} &= \sin \theta \cdot \sin \varphi. \end{aligned} \quad (16)$$

Моделирование формы линии проводилось по процедуре, описанной в работе⁴,

$$F_{ij} \propto v_{ij}^2 \omega_{ij} \int_{v_1}^{v_2} g(v - v_{ij}) dv. \quad (17)$$

Здесь $v_{ij} = (E_j - E_i)/h$ — частота резонансного перехода, ω_{ij} определяется выражением (16), а гауссиан $g(v - v_{ij})$ определяется уравнением

$$g(v - v_{ij}) = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \sigma} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (v - v_{ij})^2}{\sigma^2} \right], \quad (18)$$

где σ обозначает ширину линии на полувысоте интенсивности и симулирует эффект уширения за счет неоднородности ГЭП. Полный спектр получали суммированием функций (17) по всем переходам с ненулевым значением ω_{ij}

$$F = \sum_{i,j} F_{ij}. \quad (19)$$

Как следует из рис. 4 (см. также рис. 1 и 2 в работе¹²), экспериментально наблюдавшиеся расщепления являются суперпозицией зеемановских расщеплений и представляют

собой довольно сложную картину, зависящую от ориентации $\mathbf{H}_e$ относительно осей кристалла (угол α) и направления $\mathbf{H}_{\text{rf}}$. При $\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{H}_{\text{rf}}$ вид расщеплений не зависит от положения образца в катушке датчика и не меняется при повороте кристалла. При $\mathbf{H}_e \perp \mathbf{H}_{\text{rf}}$ характер расщеплений одинаковый для пар значений α : -135° и $\pm 45^\circ$, а также 0° и -90° (знаки определяют направление вращения кристалла по $(-)$ или против $(+)$ часовой стрелки).¹²

Таким образом, по результатам моделирования зеемановских расщеплений спектров ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ можно заключить, что в элементарной ячейке этого соединения существуют локальные магнитные поля порядка 30 Э, характеризующиеся антиферромагнитным упорядочением.¹²

Другой особенностью зеемановских спектров $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, помимо дополнительных расщеплений, обусловленных наличием в соединении локальных магнитных полей, является резкое возрастание интенсивности резонансных линий во внешнем магнитном поле (см. рис. 4). Известно, что интенсивность линий ЯКР

$$I \approx v_{ij}^2 \omega_{ij},$$

где v_{ij} — частота перехода между квадрупольными уровнями i и j , а ω_{ij} — член, определяющий угловую зависимость вероятности перехода согласно уравнению (16). Очевидно, что только ω_{ij} может существенно меняться при наложении внешнего магнитного поля, поэтому авторами работы¹² была проанализирована зависимость интенсивности линий переходов $v_2 - v_4$ от угловых параметров. Эта зависимость определяется суммой квадратов коэффициентов при I_x и I_y в выражении (16) как

$$S = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi. \quad (20)$$

Если причиной роста интенсивности линий считать угловую зависимость S , то следует допустить, что воздействие $\mathbf{H}_e$ способно изменить пространственную ориентацию осей ГЭП относительно кристаллографических осей.¹²

В отличие от спектра $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, в спектре ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ расщеплений в нулевом поле не наблюдалось. Однако, учитывая аномалии, обнаруженные в соотношении интенсивностей спектральных линий, можно предположить, что $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ также обладает необычными магнитными свойствами.¹³ В экспериментах использовали монокристалл $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, выращенный методом Чохральского из предварительно синтезированной шихты аналогичного стехиометрического состава. Поперечное сечение кристалла было шестиугольной формы ($D \cong 10$ мм), его длинная сторона (20 мм) параллельна оси b элементарной ячейки. Грань, параллельная плоскости ab кристалла, была сошлифована. Согласно данным рентгеноструктурного анализа,^{16,17} орторомбический (пр. гр. $Pnma$) борат висмута содержит два кристаллографически независимых типа атомов висмута — $\text{Bi}(1)$ и $\text{Bi}(2)$, которые образуют треугольник вокруг атома кислорода, не связанного с атомами бора (рис. 5). Заселенность кристаллографических позиций общего типа, занимаемых атомами $\text{Bi}(2)$, вдвое выше, чем заселенность позиций атомов $\text{Bi}(1)$, находящихся на элементе симметрии — зеркальной плоскости. Спектр ЯКР ^{209}Bi соединения, как и структурные данные, также указывает на существование двух кристаллографически неэквивалентных позиций атомов висмута. Один из них, $\text{Bi}(1)$, занимающий позицию на зеркальной плоскости, характеризуется меньшим, чем $\text{Bi}(2)$, значением параметра асимметрии из-за более высокой локальной симметрии окружения (табл. 2). Удвоенная по сравнению с заселенностью позиций атомов $\text{Bi}(1)$ заселенность кристаллографических позиций атомов $\text{Bi}(2)$ в спектре ЯКР должна привести к почти удвоенной интенсивности линии перехода v_2 атома $\text{Bi}(2)$ по сравнению с v_2 атома $\text{Bi}(1)$.

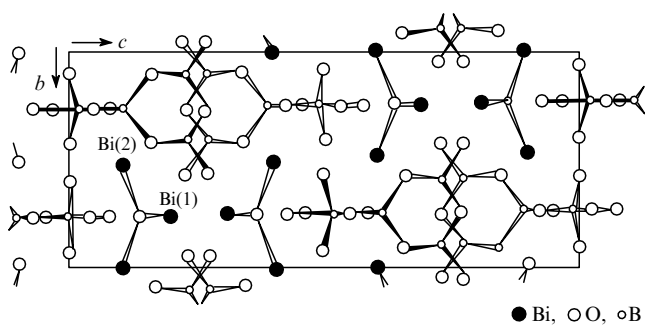


Рис. 5. Проекция структуры кристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ вдоль кристаллографической оси a .¹⁷

Однако результаты эксперимента на монокристалле показали, что соотношение интенсивностей указанных линий противоположно расчетному: интенсивность линии ν_2 атома Bi(1), расположенного в кристаллической решетке на элементе симметрии, по крайней мере вдвое превосходила интенсивность линии ν_2 атома Bi(2) в общем положении (рис. 6).

Для расчета зависимостей интенсивности линий от ориентации $\mathbf{H}_{\text{rf}}$ относительно осей ГЭП в монокристалле было необходимо определить направления последних для обоих позиций атомов висмута по отношению к осям кристалла. Для этого авторами работы¹³ сначала были изучены зависимости интенсивностей линий в нулевом поле при вращении кристалла вокруг оси b при $\mathbf{H}_{\text{rf}} \perp b$ (рис. 7), а затем сняты зеемановские спектры ЯКР в оптимальном для моделирования внешнем магнитном поле ($H_e = 300$ Э) при двух ориентациях монокристалла относительно направления $\mathbf{H}_e$ (рис. 8). В нулевом поле вращение образца в катушке датчика вокруг оси b сопровождалось одновременным изменением амплитуд обоих сигналов: сигналы практически исчезали при $\mathbf{H}_{\text{rf}} \parallel a$ и достигали максимума при $\mathbf{H}_{\text{rf}} \parallel c$, в то время как отношение их интенсивностей

$$r = \frac{I_{\text{Bi}(1)}}{I_{\text{Bi}(2)}} \quad (21)$$

оставалось неизменным ($r > 2$, см. рис. 7). Отсюда следует, что оси q_{zz} ГЭП на обоих атомах висмута параллельны кристаллографической оси a . Ориентации q_{xx} и q_{yy} относительно осей кристалла были определены из зеемановского эксперимента в поле $H_e = 300$ Э ($\mathbf{H}_e \perp \mathbf{H}_{\text{rf}}$, $\mathbf{H}_{\text{rf}} \parallel b$). Расщепления линий ($\Delta\nu$) для атомов Bi(1) и Bi(2) при различных ориентациях образца в катушке датчика (см. рис. 8) определяются формулой

$$\Delta\nu = 2\gamma H_e \left\{ \left[A_m \cos^2 \theta + \frac{1}{4} \sin^2 \theta \cdot (B_m + 2C_m \cos 2\varphi) \right]^{1/2} - \left[A_{m'} \cos^2 \theta + \frac{1}{4} \sin^2 \theta \cdot (B_{m'} + 2C_{m'} \cos 2\varphi) \right]^{1/2} \right\}, \quad (22)$$

Таблица 2. Спектр ЯКР ^{209}Bi соединения $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ при 300 К в нулевом магнитном поле.¹⁸

Атом	Частоты переходов, МГц				eQq/h , МГц	η , %
	ν_1	ν_2 (см. ^a)	ν_3	ν_4		
Bi(1)	35.50	53.03 (0.55)	82.09	109.90	661.4	19.3
Bi(2)	71.60	52.20 (1)	72.20	101.50	632.7	65.7

^a В скобках приведены теоретические интенсивности линий, рассчитанные на основе рентгеноструктурных данных.¹⁶

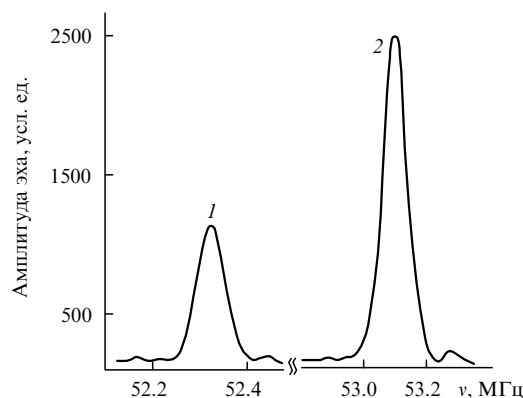


Рис. 6. Линии переходов ν_2 в нулевом поле для атомов Bi(2) (1) и Bi(1) (2) в спектре ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

где $\pm m$ и $\pm m'$ обозначают вырожденные состояния $\pm 3/2$ и $\pm 5/2$ соответственно, а коэффициенты $A_m(m')$, $B_m(m')$, $C_m(m')$ для данных значений η табулированы Коэном.¹⁹ Расчет показывал хорошее согласие с экспериментом (табл. 3), если для Bi(1) оси q_{xx} (q_{yy}) ГЭП параллельны оси b , и оси q_{yy} (q_{xx}) — оси c кристалла, а для Bi(2) ось q_{xx} лежит в плоскости bc под углом 45° и ось q_{yy} под углом -45° к оси b . Дополнительные расщепления линии, относимой к атому Bi(1) (см. рис. 8, б), обусловлены магнитно неэквивалентными положениями атомов Bi(1) в решетке. Определение ориентации осей ГЭП позволило далее рассчитать, каким должно быть отношение интенсивностей линий ν_2 атомов Bi(1) и Bi(2) в нулевом поле, т.е. в чисто квадрупольном спектре монокристалла. Известно, что в таком спектре

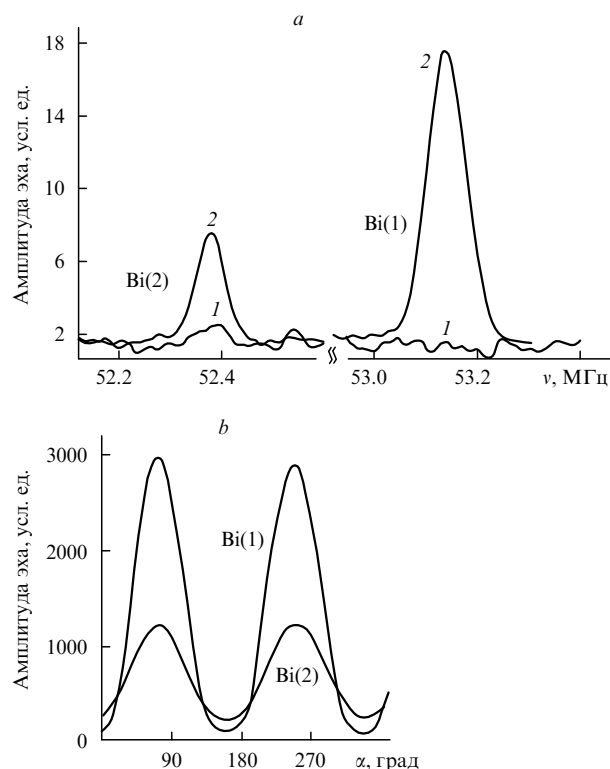


Рис. 7. Линии переходов ν_2 в нулевом поле для атомов Bi(1) и Bi(2) в спектре ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ при $\mathbf{H}_{\text{rf}} \perp b$, $\mathbf{H}_{\text{rf}} \parallel a$ (1) и $\mathbf{H}_{\text{rf}} \perp b$, $\mathbf{H}_{\text{rf}} \parallel c$ (2) (а) и изменение амплитуд этих линий за один оборот кристалла вокруг его оси b (б).

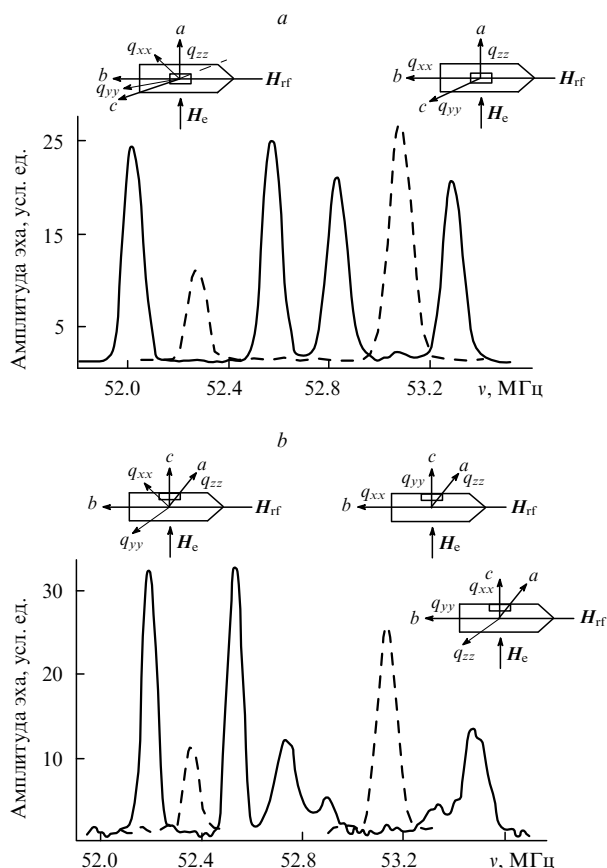


Рис. 8. Зеемановские расщепления ($H_c \perp H_{rf}$, $H_c = 300$ Э) линий переходов v_2 (см. табл. 2) в спектре ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (сплошные линии) и соответствующие линии в нулевом магнитном поле (пунктир) при $H_{rf} \parallel b$, $H_c \parallel q_{zz} \parallel a$ (а) и $H_{rf} \parallel b$, $H_c \parallel c$ (б).

Для позиций Bi(1) (справа) и Bi(2) (слева) приведены направления кристаллографических и главных осей ГЭП монокристалла, а также направления полей H_c и H_{rf} .

вероятности перехода W (а следовательно, и интенсивности линий) зависят от ориентации осей ГЭП относительно направления H_{rf} как

$$W = 2D\cos^2\theta + \frac{1}{2}\sin^2\theta \cdot (G + 2J\cos 2\varphi), \quad (23)$$

Здесь θ и φ — углы между направлением H_{rf} и главными осями ГЭП, а D , G и J — коэффициенты, зависящие от η и m .¹⁹ Расчет показал, что, во-первых, отношение r должно быть различно в положениях кристалла $H_{rf} \perp b$ и $H_{rf} \parallel b$, а, во-вторых, оно должно быть меньше единицы. В эксперименте же отношение r было больше 2 и одинаковым для положений

Таблица 3. Экспериментальные ($\Delta\nu_{\text{exp}}$) и расчетные ($\Delta\nu_{\text{calc}}$) величины расщеплений линий v_2 в спектре ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ при $H_c = 300$ Э (см. рис. 8).¹³

Атом	v_2 , МГц	$\Delta\nu_{\text{exp}}$, кГц	$\Delta\nu_{\text{calc}}$, кГц
$H_c \parallel a$			
Bi(1)	53.03	466.0	487.0
Bi(2)	52.20	548.0	566.0
$H_c \parallel c$			
Bi(1)	53.03	548.0 (ср.)	554.5 (ср.)
Bi(2)	52.20	342.0	389.0

кристалла $H_{rf} \perp b$ и $H_{rf} \parallel b$ (см. рис. 6). Следовательно, спектр ЯКР кристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ в нулевом поле не является чисто квадрупольным, что служит косвенным указанием на существование у этого соединения свойств (в частности, локальных магнитных полей), аналогичных обнаруженным ранее в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. По-видимому, эти поля малы, так что в нулевом поле созданные ими расщепления маскировались неоднородным уширением линий и были недоступны прямому наблюдению. В зеемановских же полях $H_c = 300$ Э, оптимальных для моделирования, эффект полностью подавлялся ($H_c \gg H_{\text{loc}}$), и каких-либо аномалий в спектральных расщеплениях выявлено не было. Таким образом, оценка напряженности и ориентации этих полей относительно осей кристалла с помощью зеемановских экспериментов оказалась невозможной.¹³

IV. Исследование локальных магнитных полей с помощью анализа огибающей квадрупольного спинового эха

Изучение проблемы было продолжено с помощью подхода, который позволил обнаружить слабые (в пределах неоднородного уширения) расщепления линий. Известно, что слабые расщепления могут быть зарегистрированы в виде низкочастотных модуляций огибающей спинового эха. Регистрация ОСЭ включает процесс накопления сигналов ЯКР при непрерывном изменении расстояний между зондирующими импульсами и последующую обработку полученных данных. Предварительный эксперимент показал, что модуляции, указывающие на расщепление линии v_2 , наблюдаются для кривой ОСЭ атома Bi(1). Подробное исследование ОСЭ в нулевом поле выявило отчетливую модуляцию огибающей линии v_2 для атома Bi(1) как в монокристалле, так и в порошкообразном образце $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (рис. 9).¹³ Далее предстояло оценить значение и ориентацию H_{loc} по форме ОСЭ с

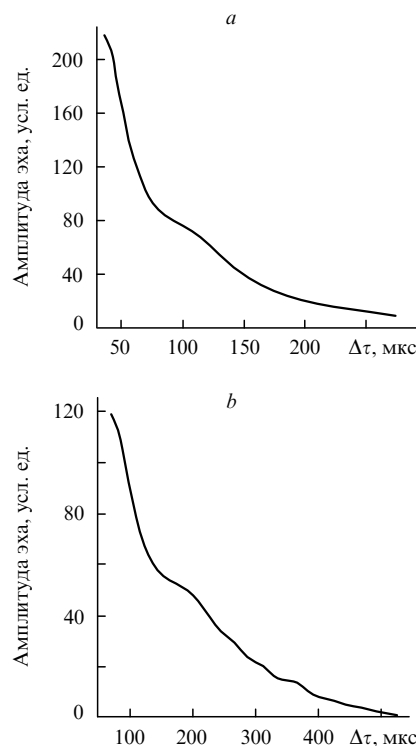


Рис. 9. Огибающие спинового эха линии перехода v_2 атома Bi(1) (см. табл. 2) для монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре (а) и порошка этого соединения при 77 К (б) в нулевом магнитном поле.¹³

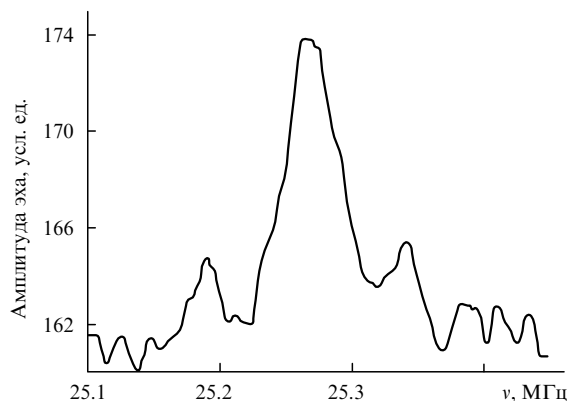


Рис. 10. Линия перехода ν_1 ($\Delta m = 1/2 - 3/2$) в спектре ЯКР ^{209}Bi порошка $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ в нулевом магнитном поле.

помощью математической модели. Однако вследствие низкой симметрии структуры $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ при наложении внешнего поля происходит значительное увеличение мультиплетности спектра из-за магнитной неэквивалентности позиций атомов висмута. Поэтому в качестве первого объекта для построения модели¹³ был использован $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (структурный тип бениитоита, пр. гр. $R6_3/m$ (см.¹¹)), спектр ЯКР ^{209}Bi которого приведен в табл. 1. В согласии со структурными данными спектр указывает на кристаллографическую эквивалентность всех атомов висмута и аксиальную симметрию их окружения ($\eta = 0$, см. табл. 1). Предположение о существовании в этом соединении локальных магнитных полей было ранее сделано на основе анализа формы линий ЯКР в нулевом поле (рис. 10).⁴

Анализ свойств симметрии ГЭП на ядре ^{209}Bi показал, что для всех атомов висмута в элементарной ячейке $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ решеточный вклад в тензор ГЭП одинаков, т.е. все позиции, занимаемые атомами висмута, не только кристаллографически, но и магнитно эквивалентны. Следовательно, их спектры ЯКР ^{209}Bi одинаково расщепляются магнитным полем.¹³ При этом главная ось q_{zz} ГЭП параллельна оси шестого порядка гексагональной решетки, которая является кристаллографической осью z .

Кривые ОСЭ линий переходов ν_1 и ν_2 (см. табл. 1) спектра порошкообразного образца $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (который приготовлен как описано в работе³), записанные при комнатной температуре, представлены на рис. 11. В нулевом внешнем магнитном поле отчетливо видны почти гармонические биения на кривой ОСЭ для перехода ν_2 и модуляции несколько более сложного вида для перехода ν_1 , указывающие на существование в соединении локального магнитного поля. Для количественной оценки параметров этого поля проведено моделирование ОСЭ, учитывающее наличие внешнего и локального магнитных полей.¹³ При моделировании, как и в работе²⁰, использовался формализм матрицы плотности. Однако модель, построенная в работе¹³, выходит за рамки приближений модели работы²⁰. Последняя не учитывает свойств симметрии ГЭП, существенно влияющих на форму огибающей спинового эха, а также наличия локального магнитного поля. Основные этапы моделирования¹³ изложены в Приложении, в котором также приведен алгоритм расчета ОСЭ в присутствии H_e и H_{loc} .

Результаты моделирования, проведенного авторами статьи¹³, отражены на том же рис. 11. Установлено, что модельная форма кривой ОСЭ для перехода ν_1 хорошо согласуется с экспериментальной в предположении, что локальное магнитное поле в соединении $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ равно 65 ± 5 Гс и направлено под углом $83 \pm 1^\circ$ к оси q_{zz} ГЭП. Что

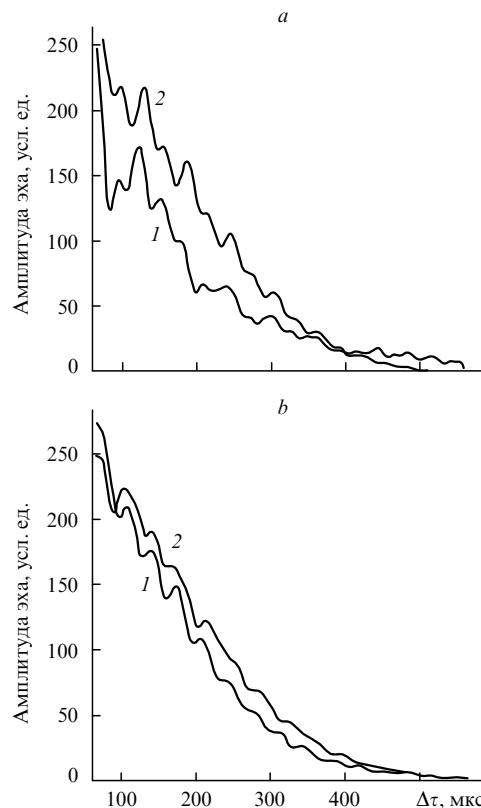


Рис. 11. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) огибающие спинового эха линий переходов ν_1 (a) и ν_2 (b) для порошка $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$.¹³

касается переходов выше, чем ν_1 , то для них биения на кривых ОСЭ должны отсутствовать, если $\eta = 0$.^{20, 21} В согласии с данными исследования²¹ эти линии лишь уширяются до величины ларморовской частоты. Однако результаты работы¹³ показали, что в предположении о ничтожно малом отклонении ГЭП от аксиальной симметрии ($\eta \sim 0.005$) модуляции ОСЭ линии перехода ν_2 хорошо воспроизводятся при тех же характеристиках H_{loc} , которые были найдены при моделировании ОСЭ линии перехода ν_1 (см. рис. 11). Естественно, столь малое значение η лежит за пределами точности измерений ЯКР. Представляется интересным вопрос о возможности обнаружения соответствующего отклонения в распределении электронной плотности от аксиальной симметрии с помощью рентгеновского эксперимента. Выявленные аномалии магнитных свойств $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ делают эксперименты с использованием монокристаллов этого соединения особенно привлекательными. Однако попытки авторов статьи¹³ вырастить монокристалл нужного размера пока не увенчались успехом.

Аналогичным образом выполнено моделирование формы ОСЭ линий переходов для соединения $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ с более сложной структурой (рис. 12). Выше отмечено, что это соединение имеет орторомбическую элементарную ячейку (пр. гр. $Pnma$ (D_{2h}^{16}), $Z = 2$), в которой четыре атома $\text{Bi}(1)$ занимают c -позиции, расположенные на плоскости симметрии, а восемь атомов $\text{Bi}(2)$ находятся в d -позициях общего типа.^{16, 17} Анализ симметрии тензоров ГЭП для c -позиций показал, что для атомов $\text{Bi}_1(1)$, $\text{Bi}_2(1)$ и $\text{Bi}_3(1)$, $\text{Bi}_4(1)$ имеются соответственно два типа тензоров

$$\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \text{ (I) и } \begin{pmatrix} a & 0 & -d \\ 0 & b & 0 \\ -d & 0 & c \end{pmatrix} \text{ (II),}$$

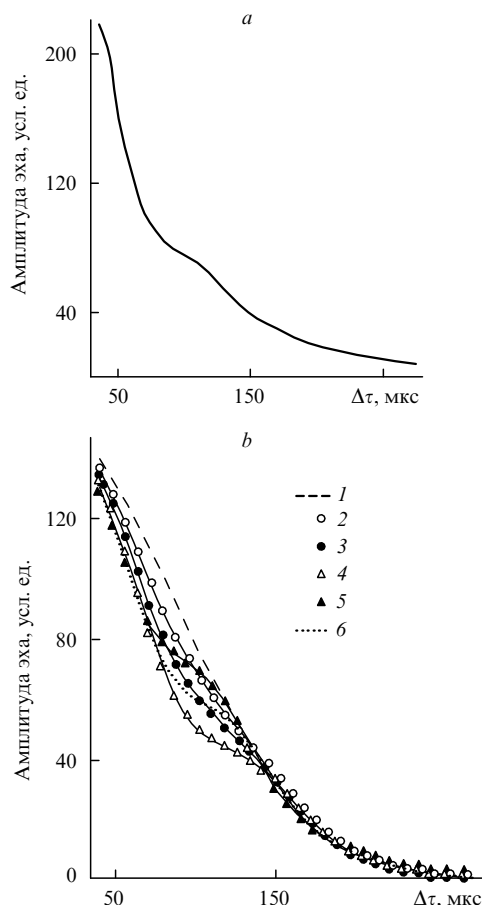


Рис. 12. Экспериментальная (а) и рассчитанные (б) кривые ОСЭ линии перехода v_2 для атома Bi(1) в спектре ЯКР ^{209}Bi монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, полученные при различных значениях локального магнитного поля ($H_{\text{loc}i} = H_{\text{loc}} \cos \theta_i$).

$H_{\text{loc}i}$, Э: 0 (1), 2 (2–4), 2.5 (5), 2.25 (6);
 θ_i , град: 0 (1), 15 (2), 20 (3, 5), 25 (4), 22.5 (6).

где a, b, c, d — решеточные суммы, состоящие из произведений координат атомов на производные потенциала кристаллического поля.⁷ Корни характеристических уравнений для тензоров (I) и (II) совпадают

$$\lambda_1 = b, \quad (24)$$

$$\lambda_{2,3} = \frac{a+c}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(a-c)^2 + 4d^2}.$$

Равенство одного из корней диагональному элементу тензора ГЭП ($\lambda_1 = b$) усложняет процедуру нахождения направляющих косинусов главных осей тензоров (I) и (II). Однако можно показать, что между ними существуют следующие соотношения симметрии:

$$\begin{aligned} \sigma_{21}^{(\text{I})} &= \sigma_{31}^{(\text{II})}, \quad \sigma_{31}^{(\text{I})} = \sigma_{21}^{(\text{II})}, \quad \sigma_{23}^{(\text{I})} = -\sigma_{33}^{(\text{II})}, \quad \sigma_{33}^{(\text{I})} = -\sigma_{23}^{(\text{II})}, \\ \sigma_{12}^{(\text{I})} &= \sigma_{12}^{(\text{II})} = 1 \\ \sigma_{11}^{(\text{I})} &= \sigma_{13}^{(\text{I})} = \sigma_{22}^{(\text{I})} = \sigma_{32}^{(\text{I})} = \sigma_{11}^{(\text{II})} = \sigma_{13}^{(\text{II})} = \sigma_{22}^{(\text{II})} = \sigma_{32}^{(\text{II})} = 0, \end{aligned} \quad (25)$$

Эти соотношения дают возможность однозначно установить значения двух из трех углов Эйлера, связывающих кристаллографическую систему координат с системами главных осей тензоров ГЭП (см. рис. 3, б).

$$\theta_1, \varphi_1 = \frac{3\pi}{2}, \quad \psi_1 = \frac{\pi}{2}, \quad (26)$$

$$\theta_2 = \theta_1 + \frac{\pi}{2}, \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{2}, \quad \psi_2 = \frac{3\pi}{2}.$$

Значение угла θ_1 для позиций, занимаемых атомами Bi(1) в решетке $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, можно найти при сравнении модельных и экспериментальных зеемановских спектров ЯКР.¹³ Моделирование зеемановских спектров осуществлялось по процедуре, описанной выше (см. раздел III). Для монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, использовавшегося в экспериментах, компоненты матрицы вращений D в гамильтониане $\hat{H}_e$ (8) равны

$$\begin{aligned} D_{13} &= -\cos \psi \cdot \cos \varphi \cdot \sin \alpha + \\ &+ \sin \psi \cdot (\cos \theta \cdot \sin \varphi \cdot \sin \alpha + \sin \theta \cdot \cos \alpha), \\ D_{23} &= \sin \psi \cdot \cos \varphi \cdot \sin \alpha + \\ &+ \cos \psi \cdot (\cos \theta \cdot \sin \varphi \cdot \sin \alpha + \sin \theta \cdot \cos \alpha), \\ D_{33} &= -\sin \theta \cdot \sin \varphi \cdot \sin \alpha + \cos \theta \cdot \cos \alpha, \end{aligned} \quad (27)$$

где θ, φ и ψ — углы Эйлера (см. (26)). При написании формул (27) учитывалось, что радиочастотное поле H_{rf} было направлено вдоль оси b монокристалла. Кристалл поворачивали на угол α вокруг оси катушки, совпадавшей с направлением H_{rf} . При $\alpha = 0^\circ$ внешнее поле H_e было направлено вдоль оси c , а при $\alpha = -90^\circ$ — вдоль оси a кристалла. При $H_e \parallel c$ ($\alpha = 0^\circ$) компоненты матриц вращений (27), отвечающие двум наборам углов Эйлера (26), будут иметь вид

$$\begin{aligned} D_{13}^{(1)} &= \sin \theta_1, \quad D_{23}^{(1)} = 0, \quad D_{33}^{(1)} = \cos \theta_1, \\ D_{13}^{(2)} &= -\cos \theta_1, \quad D_{23}^{(2)} = 0, \quad D_{33}^{(2)} = -\sin \theta_1. \end{aligned} \quad (28)$$

В этих формулах верхний индекс соответствует номеру набора угловых параметров в соотношениях (26). При $H_e \parallel a$ ($\alpha = -90^\circ$) компоненты матриц вращений будут следующими:

$$\begin{aligned} D_{23}^{(1)} &= 0, \quad D_{33}^{(1)} = -\sin \theta_1, \\ D_{13}^{(2)} &= -\sin \theta_1, \quad D_{23}^{(2)} = 0, \quad D_{33}^{(2)} = \cos \theta_1. \end{aligned} \quad (29)$$

При сравнении экспериментальных (см. рис. 8) и модельных спектров монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ во внешнем поле $H_e = 300$ Э найдено, что $\theta_1 = 0 \pm 5^\circ$.

Расчет формы ОСЭ с помощью программы, разработанной в рамках формализма матрицы спиновой плотности¹³ (см. Приложение), позволил оценить значение локального магнитного поля в этом соединении (~ 2.5 Гс, см. рис. 12).

Таким образом, расчеты показали, что в соединении $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ существуют слабые локальные магнитные поля. Если предположить, что наличие этих полей связано с обнаруженными аномалиями в соотношении интенсивностей резонансных линий (например, локальное магнитное поле по-разному влияет на интенсивности линий, относимых к тензорам ГЭП на атомах Bi(1) и Bi(2) в узлах различной симметрии¹³), то становится очевидным наличие сильной взаимосвязи между электронной и магнитной подсистемами в соединении $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

Естественно, модуляции ОСЭ линий ЯКР ^{209}Bi в нулевом магнитном поле наблюдали и для соединений, в которых H_{loc} было ранее обнаружено с помощью зеемановских экспериментов или при анализе расщеплений линий в нулевом поле.¹³ Отчетливые модуляции ОСЭ наблюдались и для соединения BaBiO_2Cl (рис. 13), кристаллохимические свойства которого имеют много общего со свойствами описанного выше $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$. Оба соединения имеют слоистые структуры, в которых слои кислородных полиэдров висмута чередуются с

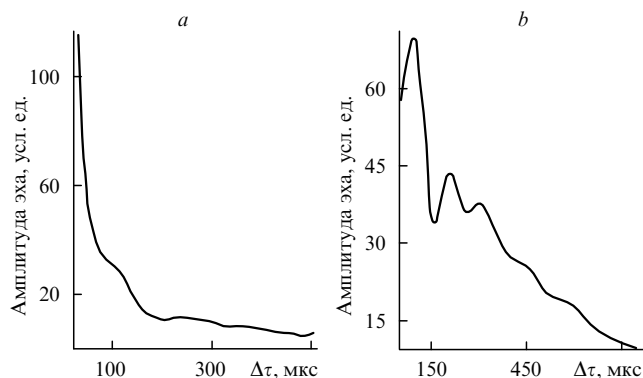


Рис. 13. Огибающие спинового эха линий переходов ν_1 (a) и ν_2 (b) в спектре ЯКР ^{209}Bi порошка BaBiO_2Cl .

моноатомными слоями из анионов галогенов.^{22,23} Спектр ЯКР ^{209}Bi порошкового образца BaBiO_2Cl при 300 К в нулевом магнитном поле приведен ниже.

Частота перехода, МГц				eQq/h , МГц	η , %
ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		
33.43	36.44	57.50	77.67	470.25	33.3

Практически у всех обсуждаемых соединений спектральные параметры ЯКР чрезвычайно чувствительны к воздей-

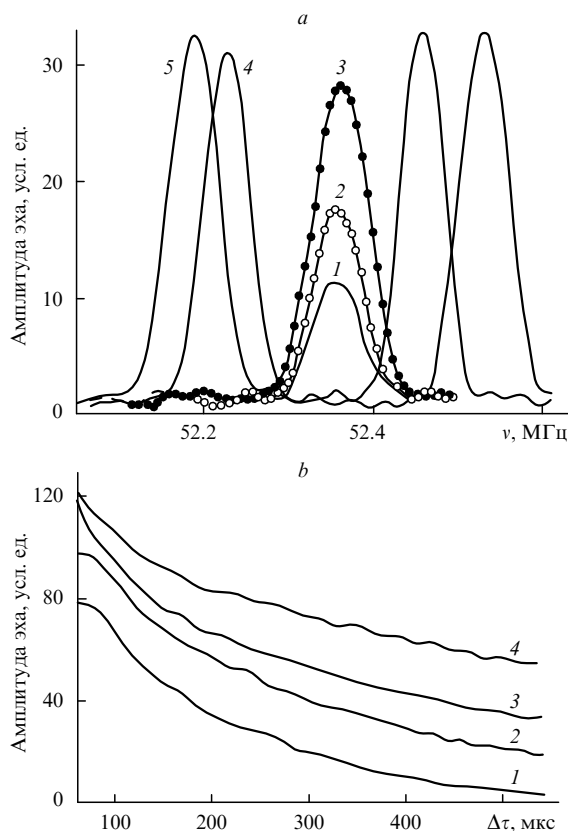


Рис. 14. Линии перехода ν_2 для атома $\text{Bi}(2)$ (см. табл. 2) в зеемановских спектрах ЯКР ^{209}Bi образца $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (a) и огибающие спинового эха этих же линий в различных внешних магнитных полях (b). H_e , Э: a — 0 (1), 13 (2), 30 (3), 225 (4), 300 (5); b — 0 (1), 7.5 (2), 18 (3), 45 (4).

Таблица 4. Спектр ЯКР ^{115}In соединения In_2Te при 77 К.

Атом	Частоты переходов, МГц				eQq/h , МГц	η , %
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		
In(1)	10.55	15.12	23.20	31.00	188.0	21.0
In(2)	8.06	10.46	16.37	22.00	133.0	25.0

вию слабых магнитных полей. В спектрах большинства соединений при включении внешнего магнитного поля наблюдалось значительное возрастание интенсивностей линий, которое зависело от свойств симметрии ГЭП на ядре ^{209}Bi и взаимной ориентации полей, возмущающих спиновую систему (см., например, рис. 4 и 8). Указанное явление может служить объяснением наблюдавшихся в спектре $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ отклонений в соотношении интенсивностей линий $\nu_2\text{Bi}(1)$ и $\nu_2\text{Bi}(2)$ от соотношений в чисто квадрупольном спектре.¹³

В качестве возможной причины сильного роста интенсивности линий в спектре $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ авторами работы¹² названо изменение пространственной ориентации осей ГЭП под действием внешнего магнитного поля. Более поздние эксперименты показали, что H_e может сильно влиять и на характер спин-спиновой релаксации, а следовательно, на интенсивность наблюдаемой линии (рис. 14).²⁴ Однако эта проблема для систем с большими значениями ядерного спина и неэквидистантными уровнями энергии пока практически не изучена.

Важно отметить, что для кристаллохимически близких соединений индия (спин ядра ^{115}In равен 9/2) состава In_xB_y ($\text{B} = \text{O}, \text{Se}, \text{Te}$), в которых валентная оболочка центрального атома, в отличие от атома висмута, не содержит неподеленной пары электронов, роста интенсивности линий ЯКР ^{115}In в магнитном поле не наблюдалось (табл. 4, рис. 15).²⁴

V. Результаты измерения намагнитченности и магнетоэлектрический эффект в монокристалле $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Исследования магнитных свойств соединений, проведенные другими методами, включали эксперименты по релаксации спина мюона (μSR) для порошков $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (см.^{25–27}) и СКВИД-магнитометрические изменения монокристаллов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.^{28,29} Полученные результаты указали на существование прежде не известных магнитных свойств у этого соединения. В μSR -экспериментах четкой прецессии спина мюона в области температур 10–300 К и, следовательно, дальнего магнитного порядка в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ обнаружено не было. Однако на малых временных интервалах наблюдалась быстрая деполаризация спина мюона, которую объяснили существованием локальных магнитных полей в междоузлиях кристаллической решетки α -оксида висмута.^{25–27}

В экспериментах с использованием СКВИД-магнитометра с чувствительностью порядка 10^{-7} Гс·см³ при измерении температурной и полевой зависимостей намагнитченности монокристалла $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ обнаружили парамагнитный характер намагнитченности при низких температурах (~ 4.2 К) и магнитных полях до 3–5 кЭ (рис. 16, 17).²⁸ Намагнитченность монокристалла оказалась сильно анизотропной, что исключает парамагнитные примеси как причину намагнитченности, поскольку из-за неупорядоченного расположения в диамагнитном кристалле они могут создать лишь изотропную намагнитченность.³⁰

При повышении температуры и увеличении напряженности внешнего магнитного поля намагнитченность $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ переходила из пара- в диамагнитную область, где соответствовала общепринятой классификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ как диамагнитного вещества. Следует отметить, что эта классификация основывается на экспериментальных данных, полученных методом Фарадея при комнатной температуре с использованием магнитных весов в полях порядка 10 кЭ.

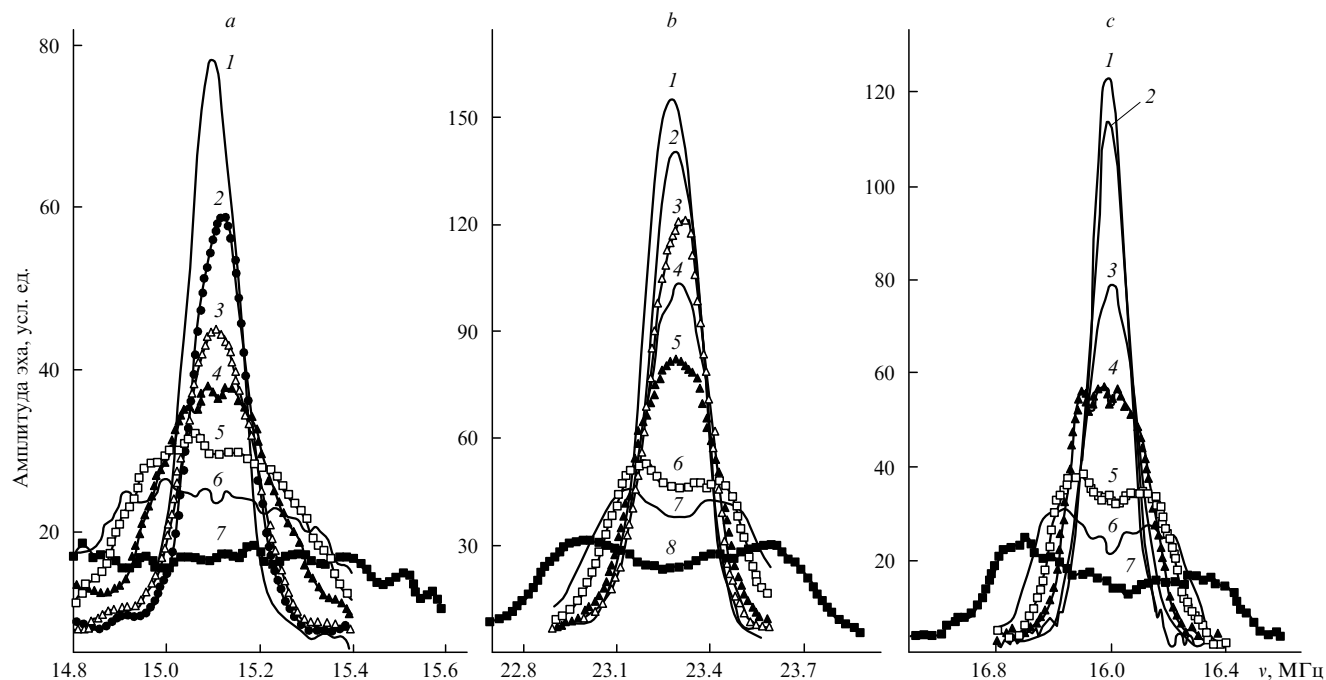


Рис. 15. Линии ЯКР ^{115}In переходов ν_2 для $\text{In}(1)$ (a), ν_3 для $\text{In}(1)$ (b) и ν_3 для $\text{In}(2)$ (c) в зеемановских спектрах соединения In_2Te (см. табл. 4). H_e , Э: a — 0 (1), 21 (2), 60 (3), 150 (4), 225 (5), 300 (6), 480 (7); b — 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5), 225 (6), 300 (7), 480 (8); c — 0 (1), 30 (2), 90 (3), 150 (4), 225 (5), 300 (6), 480 (7).

При измерениях была выявлена сильная зависимость намагниченности (M) монокристалла $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от магнитной предыстории образца.²⁹ Кривые $M(H)$, измеренные вдоль оси c кристалла при 4.2 К, представлены на рис. 18. Образец охлаждали до комнатной температуры как в нулевом (Zero-Field Cooling, ZFC) внешнем поле (величина H_e внутри магнитного экрана с образцом составляла несколько миллизерстед), так и в полях порядка нескольких сотен эрстед (Field Cooling, FC). Зависимость $M(H)$, полученная в усло-

виях ZFC, была линейной в области слабых полей и быстро выходила на насыщение в полях > 2.5 кЭ. Однако намагниченность резко возрастала при охлаждении кристалла во внешнем поле. Так, при охлаждении образца в поле 580 Э его намагниченность в полях $H_e \sim 3\text{--}4$ кЭ возрастала на порядок величины, при этом тенденция к выходу намагниченности на насыщение ослабевала с увеличением напряженности поля, в котором производилось охлаждение образца.²⁹

Сильная зависимость от магнитной предыстории образца была обнаружена и при измерениях температурной зависимости намагниченности.²⁹ Так, обе кривые, изображенные на рис. 19, были измерены во внешнем поле 4850 Э, приложенном вдоль оси a кристалла. При этом кривая 1 была получена в условиях ZFC, а кривая 2 измерена после выдерживания кристалла при температуре жидкого азота в остаточном поле соленоида ($H_e \sim 10$ Э) в течение ~ 10 ч.

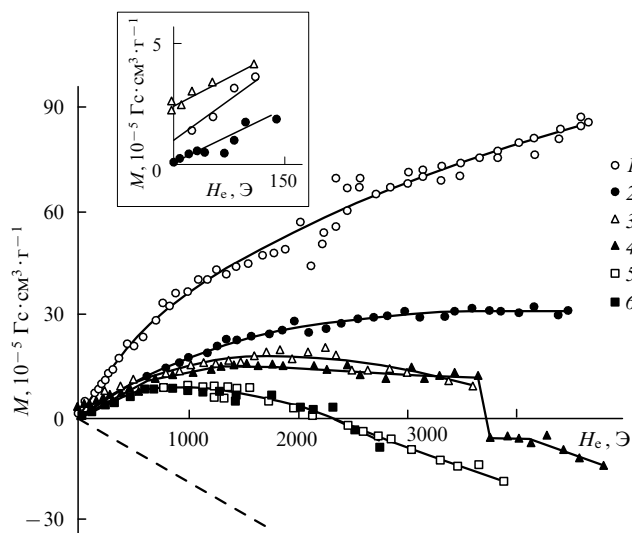


Рис. 16. Изменение намагниченности монокристалла $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ во внешних магнитных полях.²⁸ Условия эксперимента: 1 — $T = 4.2$ К, $H_e \parallel a$; 2 — $T = 4.2$ К, $H_e \parallel b$; 3 — $T = 4.2$ К, $H_e \parallel c$; 4 — $T = 77$ К, $H_e \parallel a$; 5 — $T = 77$ К, $H_e \parallel c$; 6 — $T = 200$ К, $H_e \parallel c$. Пунктирная линия — M_{dia} (см. текст). На вставке показаны начальные участки некоторых кривых.

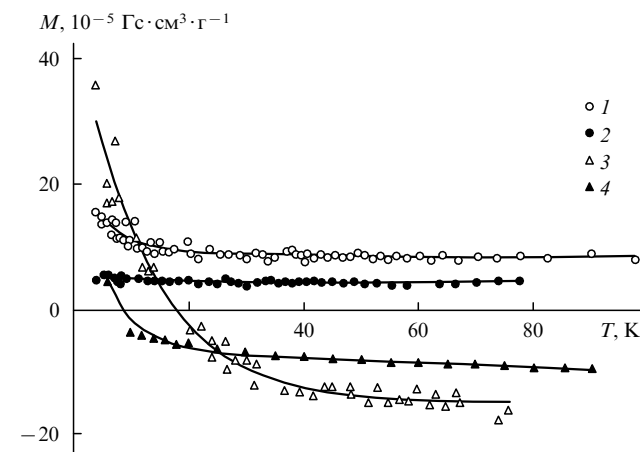


Рис. 17. Температурные зависимости намагниченности $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.²⁸ Условия эксперимента: 1 — $H_e \parallel c$, $H = 1000$ Э; 2 — $H_e \parallel c$, $H = 124$ Э; 3 — $H_e \parallel a$, $H = 4850$ Э; 4 — порошкообразный образец, $H = 500$ Э.

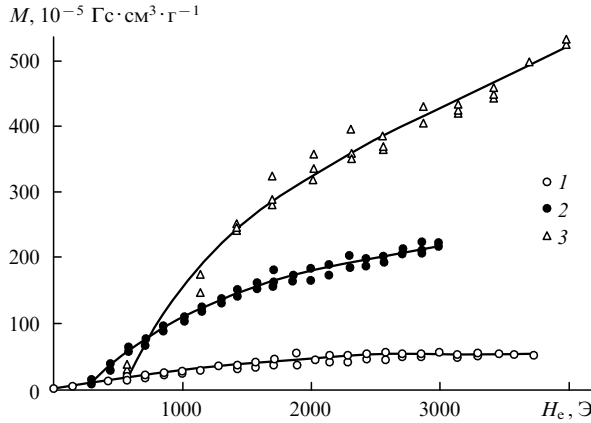


Рис. 18. Зависимости намагниченности монокристалла $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от напряженности внешнего магнитного поля, измеренные при температуре 4.2 К и $H_e \parallel c$.²⁹ 1 — ZFC, 2 — FC в поле 284 Э, 3 — FC в поле 566 Э.

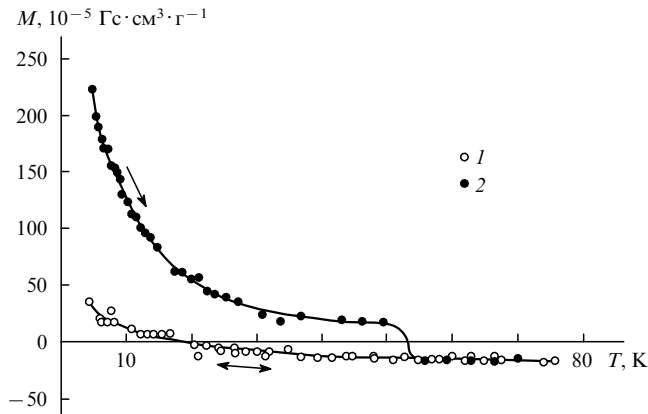


Рис. 19. Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, измеренные в поле 4850 Э, $H_e \parallel a$.²⁹ 1 — ZFC, 2 — образец выдерживали в поле 10 Э при 77 К в течение 10 ч. Стрелками указаны направления изменения температуры.

Механизм данного явления пока не ясен, высказано лишь предположение о его магнетоэлектрической природе, поскольку при 4.2 К в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ был обнаружен линейный по полю магнетоэлектрический эффект (электрическая поляризация под действием приложенного магнитного поля).^{28,29} Кроме того, α -оксид висмута по своим электрическим свойствам близок к сегнето- и антисегнетоэлектрикам. Об этом свидетельствует ряд аномалий его физических свойств, обнаруженных в интервале температур 450–570 К, в частности максимум в действительной части диэлектрической проницаемости.^{31,32} Эти аномалии, однако, не сопровождались ни изменениями моноклинной симметрии кристаллической решетки $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ни скачками ее параметров в области 300–700 К. Стабильность моноклинной решетки $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ сохранялась и при низких температурах: ИК- (см.³³) и рамановские³⁴ спектры монокристалла качественно не отличались от спектров, измеренных при комнатной температуре.

На основе результатов измерения полевой и температурной зависимостей намагниченности $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ авторы работы²⁹ оценили эффективный магнитный момент, приходящийся на элементарную ячейку кристалла, предполагая несколько вкладов в намагниченность

$$M = M_{\text{dia}} + M_{\text{VV}} + M_{\text{para}}, \quad (30)$$

где $M_{\text{dia}} = \chi_{\text{dia}} H$ — не зависящий от температуры диамагнитный вклад ионных остовов (значение $\chi_{\text{dia}} = -1.85 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ оценено в предположении аддитивности вкладов диамагнитных восприимчивостей ионов в суммарную диамагнитную восприимчивость $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (см.³⁵)); M_{VV} — не зависящий от температуры положительный вклад типа вклада Ван-Флека; M_{para} — парамагнитный вклад типа вклада Кюри. Два последних вклада зависят от магнитной предыстории образца (см. рис. 18 и 19). Для оценки M_{VV} и M_{para} использовали известные формулы

$$M_{\text{VV}} = \chi_{\text{VV}} H,$$

$$\chi_{\text{VV}} \approx \frac{N_A \mu_B^2}{A} \frac{\alpha^2}{\Delta},$$

(31)

$$M_{\text{para}} = \chi_{\text{para}} H,$$

$$\chi_{\text{para}} = \frac{N_A \mu_B^2}{A} \frac{\mu_{\text{ef}}^2}{3kT},$$

где N_A — число Авогадро, μ_B — электронный магнетон Бора, $A = 466 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ — молярный вес $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, α^2 — квадрат матричного элемента оператора магнитного момента, Δ — расстояние между основным и возбужденным состояниями электронной подсистемы, μ_{ef} — эффективный магнитный момент элементарной ячейки кристалла.

Значения параметров α^2/Δ и μ_{ef} были оценены при температурах 4.2 и 77 К из экспериментальных данных для намагниченности в условиях ZFC²⁸ (см. рис. 16 и 17) в области слабых полей ($H_e < 500$ Э), где M линейно зависит от H_e , направленного вдоль оси a монокристалла. Найдено, что $\alpha^2/\Delta \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и $\mu_{\text{ef}} \approx 0.06 \mu_B$ (на формульную единицу). Оцененное значение эффективного магнитного момента в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ оказалось мало по сравнению с эффективными магнитными моментами в классических ферро- и антиферромагнетиках, однако оно, безусловно, свидетельствует об электронном происхождении парамагнетизма в этом соединении. Более того, намагниченность образца, охлажденного в постоянном внешнем магнитном поле (FC), возрастает в 5–10 раз по сравнению с намагниченностью, измеренной в условиях ZFC (см. рис. 18). Очевидно, что если формулы (31) применимы в условиях FC, то аналогичный анализ намагниченности даст значения параметров α^2/Δ и μ_{ef} , также увеличенные в соответствующее число раз.

Выше было отмечено, что в монокристалле $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ наблюдали магнетоэлектрический эффект.^{28,29} Для его исследования была вырезана пластинка толщиной 0.13 см и площадью $\sim 0.03 \text{ см}^2$, параллельная плоскости bc кристалла. Для измерений использовали высокочувствительный электрометр «Kythley-642». Эксперимент проводили при температуре 4.2 К в сверхпроводящем соленоиде, который был способен создавать магнитное поле напряженностью до 150 кЭ. Магнитное поле $H \parallel E$ прикладывали перпендикулярно плоскости пластинки, т.е. близко к оси a кристалла. Результаты измерений представлены на рис. 20. Видно, что в полях до 50 кЭ поляризация возрастает линейно (тангенс угла наклона $1.6 \cdot 10^{-7}$), а в более сильных полях имеет тенденцию к насыщению.

Известно, что кристаллическая структура $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеет моноклинную симметрию.³⁶ Для точечной группы C_{2h} существуют четыре магнитных класса,³⁷ из которых C_{2h} и $C_{2h}(C_i)$ допускают ферромагнетизм, а $C_{2h}(C_2)$ и $C_{2h}(C_s)$ — антиферромагнетизм. Среди элементов симметрии первых двух классов содержится инверсия (I). Это означает, что линейный магнетоэлектрический эффект, описываемый магнетоэлектрической составляющей термодинамического потенциала³⁷

$$\Phi_{\text{me}} = -\alpha_{ij} E_i H_j, \quad (32)$$

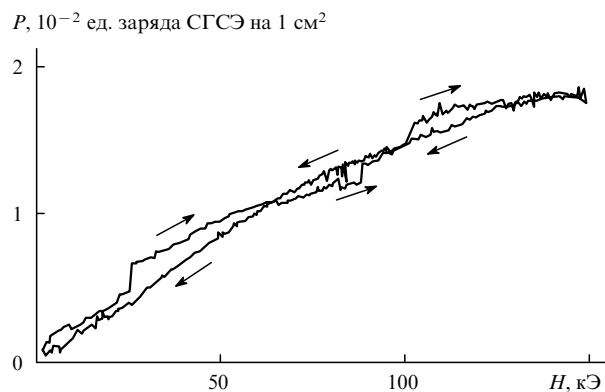


Рис. 20. Магнетоэлектрический эффект в монокристалле $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, измеренный при 4.2 К.²⁹
 P — поляризация. Стрелками указаны направления изменения поля.

для классов C_{2h} и $C_{2h}(C_i)$ запрещен (α_{ij} — магнетоэлектрический тензор), тогда как для классов $C_{2h}(C_2)$ и $C_{2h}(C_s)$ он разрешен. Основываясь на свойствах симметрии, авторы работы²⁹ показали, что для класса $C_{2h}(C_2)$ магнетоэлектрический тензор имеет вид

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & \alpha_{xz} \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ \alpha_{zx} & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Для класса $C_{2h}(C_s)$ дополнительные по отношению к матрице (33) элементы отличны от нуля

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & 0 & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{zy} & 0 \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Попытки объяснить природу линейного магнетоэлектрического эффекта в α -оксиде висмута наталкиваются, однако, на ряд трудностей.

Согласно Ландау и Лифшицу, предсказавшим возможность существования магнетоэлектрического эффекта в магнитоупорядоченных веществах,³⁷ тензор α_{ij} должен быть нечетной функцией по отношению к обращению времени. После теоретического предсказания Дзялошинским³⁸ и экспериментального обнаружения магнетоэлектрического эффекта в антиферромагнитном Cr_2O_3 (см.^{39,40}) была проведена подробная классификация магнетоэлектрических материалов.⁴¹ Отмечено, что для существования линейного магнетоэлектрического эффекта, описываемого формулой (32), необходимо наличие в образце дальнего ферро- или антиферромагнитного порядка. Однако, как следует из анализа намагниченности $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, выполненного авторами статьи²⁹ по формуле (30), наличие в α -оксиде висмута дальнего магнитного порядка маловероятно.

Предположению о существовании в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ парамагнетоэлектрического эффекта, который существует в пьезоэлектрических парамагнитных кристаллах,⁴² также противоречит ряд фактов. Данный эффект описывается вкладом в термодинамический потенциал вида

$$\Phi_{\text{МЕ}} = -\zeta_{ijk} E_i H_j H_k,$$

где ζ_{ijk} — магнетоэлектрический тензор третьего ранга.

Следовательно, он запрещен для точечной группы C_{2h} из-за наличия среди элементов симметрии операции инверсии I . Кроме того, наблюдаемая электрическая поляризация в широком интервале магнитных полей находится не в квадратичной, а линейной зависимости от H (см. рис. 20).

Что касается существования магнетоэлектрического эффекта в диамагнитных диэлектрических кристаллах, то в научной литературе описаны случаи его наблюдения в кристаллах с парамагнитными дефектами. Так, с помощью метода ЭПР в α -кварце с парамагнитными центрами $\text{Al}-\text{O}^-$ было зарегистрировано существенное увеличение намагниченности в переменном электрическом поле.⁴³ Связь магнитных и электрических характеристик таких систем обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Значительное усиление эффекта наблюдается, если существует возможность туннелирования заряженных электронных дырок между несколькими положениями равновесия. Дырка, благодаря наличию спина и орбитального магнитного момента, несет магнитный момент. Такой парамагнитный центр обладает и электрическим дипольным моментом. И если есть связь между ориентациями электрических и магнитных моментов, то можно наблюдать магнетоэлектрический эффект.

Весьма вероятно, что в α -оксиде висмута также имеется система парамагнитных центров. В отличие от α -кварца, в котором центры $\text{Al}-\text{O}^-$ образуются путем замены Si^{4+} на Al^{3+} , в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ подобными центрами предположительно могут служить дырки в незаполненной p -электронной оболочке атомов кислорода. Учитывая низкую симметрию электрического поля кристалла в позициях, занимаемых атомами кислорода, и слабое спин-орбитальное взаимодействие (константа спин-орбитального взаимодействия для атома кислорода ~ 10 мэВ), можно допустить существование нескольких низколежащих уровней кристаллического электрического поля, ответственных за наблюдавшиеся полевые и температурные зависимости парамагнитного вклада в намагниченность $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Так, для атомной конфигурации p^4 три мультиплета — 3P_2 (основной) и возбужденные 3P_1 и 3P_0 (лежащие соответственно на 20 и 30 мэВ выше основного для свободного атома кислорода⁴⁴) — должны быть расщеплены на 9 уровней кристаллического поля. Для проверки гипотезы о существовании в α -оксиде висмута парамагнитных центров необходимо детальное исследование его электронной структуры.

VI. О возможной природе аномалий в магнитных свойствах оксидных соединений висмута

Сведения об электронной структуре $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в литературе отсутствуют, поэтому было целесообразно проведение расчетов его электронной зонной структуры. Такие расчеты выполнены с помощью комплекса программ, представляющих собой один из вариантов метода FP-LMTO (Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital),⁴⁵ основанного на теории функционала электронной плотности.⁴⁶ Этот метод принадлежит к так называемым «первопринципным» методам расчета электронной структуры, которые в качестве исходных данных требуют задания лишь зарядов атомных ядер, параметров решетки и координат атомов. Далее на основе теории функционала электронной плотности с помощью процедуры самосогласования рассчитывают зарядовую плотность, а затем вычисляют полную энергию и электронную зонную структуру соединения. Рассчитанная для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ электронная зонная структура оказалась слишком громоздкой, поэтому в данном обзоре приведена только плотность электронных состояний соединения (рис. 21), которая тем не менее содержит достаточно информации о его электронных свойствах.

Результаты расчета выявили существование пика плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Обнаружено также несоответствие основного металлического состояния, следующего из теоретического описания электронной структуры $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, реальному характеру его электронной структуры (диэлектрик). Аналогичное несоответ-

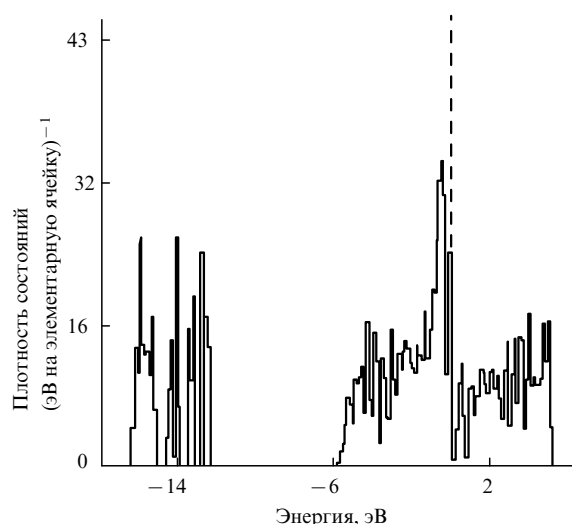


Рис. 21. Плотность электронных состояний для α - Bi_2O_3 . Пунктиром обозначен уровень Ферми.

ствие имело место при описании электронной структуры оксидных соединений меди, являющихся исходными веществами для синтеза высокотемпературных сверхпроводников. Указанное несоответствие устраняется, например, введением гамильтониана Хаббарда, учитывающего электронные корреляции. К подобным системам относят соединения переходных или редкоземельных элементов, у которых имеются резкие пики плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми (кондо-изоляторы).⁴⁷ Однако в состав α - Bi_2O_3 , в отличие от известных систем с сильными электронными корреляциями, не входят атомы с незаполненными d- или f-электронными оболочками. Следовательно, учитывая выявленные особенности электронной структуры α - Bi_2O_3 , можно ставить вопрос о наличии сильных электронных корреляций и в системах с валентными s- и p-электронами.

Анализ парциальных плотностей состояний показал, что основной вклад в максимумы в области энергий от -16 до -12 эВ вносят $\text{Bi}6s$ - и $\text{O}2s$ -электроны, а высокая плотность состояний в области энергий -5.0 и -3.0 эВ обусловлена главным образом $\text{Bi}6p$ - и $\text{O}2p$ -электронами. Свободные состояния выше уровня Ферми формируются в основном $\text{Bi}6p$ -электронными состояниями. На основе проведенных расчетов оценены ширина зоны проводимости ($\sim 4-5$ эВ), которая состоит из гибридных $\text{O}2p$ - и $\text{Bi}6p$ -электронных состояний, и ширина зоны $\text{O}2p$ -состояний, выходящих на уровень Ферми ($2-3$ эВ). Из полученных результатов следует, что именно корреляции между $\text{O}2p$ -электронами могут быть ответственны за полупроводниковый (близкий к диэлектрическому) тип электронной зонной структуры α - Bi_2O_3 , а также его необычные магнитные свойства — наличие локальных магнитных полей, парамагнетизм, зависящий от термомагнитной предыстории образца, и магнетоэлектрический эффект. Учитывая большую энергию связи и принцип Паули, нельзя считать сильно коррелированной подсистемой $\text{Bi}6s$ - и $\text{O}2s$ -электронные состояния в α -оксиде висмута. Основная роль $\text{Bi}6p$ -электронов, по-видимому, заключается в их участии в суперобменных взаимодействиях типа $\text{O}2p-\text{Bi}6p-\text{O}2p$, сопровождающихся перескоком электрона с переворотом спина, которые могут приводить к антиферромагнитным корреляциям и магнетоэлектрическому эффекту.⁴⁸ К такому выводу можно прийти, если учесть низкую кристаллическую симметрию (моноклинную) α -оксида висмута, снимающую орбитальное вырождение бр-

электронных уровней; выигрыш в энергии наполовину заполненной бр-оболочки атома висмута (конфигурация $6s^2 6p^3$) и высокую, согласно расчету, плотность незанятых бр-состояний, находящихся выше уровня Ферми. Следует отметить, что ферромагнитные корреляции у систем, содержащих только p-электроны, запрещены в силу принципа Паули.

VII. Заключение

Материал данного обзора обобщает результаты исследований необычных магнитных и электронных свойств оксидных соединений висмута, содержащих только элементы главных подгрупп периодической системы, выполненных в основном методом спектроскопии ЯКР ^{209}Bi и СКВИД-магнитометрии. Количественный анализ сложных многокомпонентных зеемановских спектров ЯКР, а также огибающих квадрупольного спинового эха, измеренных для моно- и поликристаллических образцов, стал возможен благодаря новым методическим подходам в теории ЯКР — построению компьютерной модели квадрупольного спинового эха, основанной на методе матрицы плотности и учитывающей свойства симметрии ГЭП. В результате была продемонстрирована высокая чувствительность зеемановской спектроскопии ЯКР к существованию в веществе слабых локальных магнитных полей, сравнимых с магнитным полем Земли. Благодаря столь высокой чувствительности метод ЯКР может стать перспективным (наряду с методом ЯМР) для решения активно обсуждаемых в последнее время проблем считывания информации, хранимой системой ядерных спинов.

Совокупность необычных магнитных свойств, обнаруженных в считающихся диамагнитными оксидных соединениях висмута, а именно

- существование локальных магнитных полей,
 - парамагнетизм, зависящий от магнитной предыстории образца,
 - линейный по магнитному полю магнетоэлектрический эффект,
- дает, наряду с выявленным в расчетах пиком плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми, основания предполагать существование электронных корреляций и в веществах с валентными s- и p-электронами.

Электронные и магнитные свойства оксидных соединений висмута, как и интенсивно исследуемых оксидов переходных и редкоземельных элементов, являются результатом взаимного влияния большого числа факторов — особенностей кристаллической структуры, электронных корреляций, обменных и суперобменных взаимодействий, орбитальных степеней свободы. Накопление и анализ экспериментального материала в области исследования природы и механизма взаимосвязи между электронной и магнитной подсистемами «немагнитных» соединений расширяет наши представления о магнетизме. В частности, материал данного обзора позволяет ставить вопрос о роли матрицы (типа арсенида галлия) при объяснении необычных свойств сильно разбавленных магнитных полупроводников — перспективных материалов для устройств спинтроники.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33280). Авторы благодарны за финансовую помощь: Э.А.Кравченко — Отделению химии и наук о материалах РАН в рамках программы «Создание новых эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» (проект ОХ-2.14); В.Г.Орлов и М.П.Шлыков — Совету по поддержке ведущих научных школ России (проект НШ-1572.2003.2) и Фонду по поддержке фундаментальных проектов РНЦ «Курчатовский институт» (проект № 17).

VIII. Приложение. Расчетная модель ядерного квадрупольного спинного эха

Численное моделирование ядерного квадрупольного спинного эха проведено для двухимпульсной методики регистрации. Предполагалось, что радиочастотное магнитное поле H_{rf} действует в интервалах времени $0 \leq t \leq t_1$ (первый импульс) и $\tau \leq t \leq \tau + t_2$ (второй импульс). В промежутке между первым и вторым импульсами ($t_1 \leq t \leq \tau$) и после второго импульса ($t \geq \tau + t_2$) радиочастотное поле выключается. Сигнал спинного эха ожидается в момент времени $t \approx 2\tau$. Продолжительность как первого, так и второго импульсов считается малой по сравнению с промежутком времени между импульсами ($t_1, t_2 \ll \tau$). Обычно на τ накладывается ограничение: $\tau < T_2$, где T_2 — время спин-спиновой (поперечной) релаксации. При моделировании временной зависимости огибающей спинного эха значение τ меняли в соответствии с временем, в течение которого проводили измерение огибающей.

Особенностью данной расчетной модели квадрупольного спинного эха является наличие локального и/или внешнего постоянных магнитных полей. Оба поля полагались малыми: $\gamma H_{loc}, \gamma H_e \ll \omega_Q$, где $\gamma/2\pi = g_{\text{вн}}\mu_B/h = 6.9 \cdot 10^{-4}$ МГц·(Гс $^{-1}$) — гиромагнитное отношение для ядра ^{209}Bi , ω_Q — частота квадрупольного перехода. Радиочастотное поле H_{rf} также предполагалось малым: $\omega_1 = \gamma H_{rf} \ll \omega_Q$.

В экспериментах ЯКР на оксидных соединениях висмута условие малости магнитных полей выполняется с большим запасом. Например, при наблюдении ЯКР на ядрах ^{209}Bi в соединении $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ значение константы квадрупольной связи eQq_{zz}/h равно 605.9 МГц, а частота ω_Q перехода между уровнями ядерного спина $1/2 \rightarrow 3/2$ составляет ~ 160 МГц. Нетрудно оценить, что значение магнитного поля H , при котором γH будет порядка ω_Q , лежит в области $(3-4) \cdot 10^4$ Гс. Такие поля намного больше локальных магнитных полей в оксидных соединениях висмута (30–250 Гс), обнаруженных в экспериментах ЯКР. В зеэмановских экспериментах ЯКР, обсуждаемых в настоящем обзоре, использовали внешние поля напряженностью до 500 Э. Значения H_{rf} в катушках импульсных спектрометров ЯКР также, как правило, не превышало нескольких сотен эрстед, поскольку сигнал спинного эха наблюдается при условии $\omega_1 t_{1,2} \sim 1$, а длительность радиочастотных импульсов $t_{1,2}$ порядка 1–10 мкс. Для достижения оптимальных условий наблюдения сигнала спинного эха значение частоты ω_1 должно быть порядка $1 \cdot 10^6$ с $^{-1}$, что дает величину радиочастотного поля ~ 200 Гс. Следовательно, условие малости магнитных полей можно считать выполненным. Кроме того, с хорошей точностью выполняется условие $\omega_Q t_{1,2} \gg 1$.

Для наблюдения ядерного квадрупольного резонанса не нужно помещать образец в постоянное магнитное поле, так как расщепление уровней ядерных спинов достигается за счет взаимодействия электрического квадрупольного момента ядер с неоднородным электрическим полем образца. Схема уровней ядерного спина может быть получена с помощью вычисления уровней энергии квадрупольного гамильтониана. В системе главных осей симметричного тензора ГЭП (x', y', z') квадрупольный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_Q = \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (\text{П.1})$$

где $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$.

Если в системе присутствуют постоянное внешнее и локальное магнитные поля, то в дополнение к квадрупольному взаимодействию, описываемому гамильтонианом (П.1), следует добавить взаимодействие магнитных моментов ядер и с этими полями. В таком случае не зависящий от времени гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_Q - \gamma \hbar H_{loc} \hat{I} - \gamma \hbar H_e \hat{I}. \quad (\text{П.2})$$

Взаимодействие магнитных моментов ядер с радиочастотным полем H_{rf} учитывается следующим соотношением:

$$\hat{H}_1 = -\gamma \hbar \cdot 2H_{rf} \hat{I} \cos \omega t. \quad (\text{П.3})$$

Полный гамильтониан является суммой гамильтонианов (П.2) и (П.3)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1. \quad (\text{П.4})$$

В результате импульсного воздействия радиочастотного поля операторы спинов ядер будут эволюционировать во времени, поэтому удобно провести моделирование ядерного квадрупольного спинного эха с помощью зависящей от времени матрицы плотности^{20,49} с элементами

$$\rho_{mm'} = \langle m | \rho | m' \rangle, \quad (\text{П.5})$$

где m, m' — номера состояний. Зависимость ρ от времени находят с помощью квантового уравнения Лиувилля (уравнения Неймана)⁴⁹

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho] = \hat{H}\rho - \rho\hat{H}, \quad (\text{П.6})$$

где $\hat{H}$ — полный гамильтониан (П.4).

Таким образом, расчет спинного эха в ЯКР требует рассмотрения отклика системы ядерных спинов, описываемой гамильтонианом (П.2), с учетом гамильтониана взаимодействия магнитных моментов ядер с радиочастотным полем (П.3).

Матрица плотности $\rho(0)$ в начальный момент времени задается нормированным распределением Больцмана

$$\rho(0) = \frac{N}{2I+1} \exp\left(-\frac{H_0}{kT}\right), \quad (\text{П.7})$$

где N — число ядер в образце. В высокотемпературном приближении ($eQq_{zz} \ll kT$) эта формула имеет вид

$$\rho(0) \approx \frac{N}{2I+1} \left(1 - \frac{H_0}{kT}\right). \quad (\text{П.8})$$

Решение уравнения (П.6) с помощью оператора эволюции S (см.⁴⁹) записывается следующим образом:

$$\rho(t) = S\rho(0)S^{-1}. \quad (\text{П.9})$$

Оператор эволюции S удовлетворяет уравнению Шредингера с начальным условием — единичной матрицей E —

$$i\hbar \frac{\partial S}{\partial t} = \hat{H}S, \text{ при } S(0) = E. \quad (\text{П.10})$$

Авторы ранних работ по теории квадрупольного спинного эха, в которых применялся метод матрицы плотности (см., например, работу²⁰), считали, что оператор эволюции S имеет вид произведения матриц преобразования R и D , относящихся соответственно к периодам действия радиочастотного поля и к промежуткам времени между радиочастотными импульсами,

$$S = D_n R_n \dots D_2 R_2 D_1 R_1. \quad (\text{П.11})$$

Здесь

$$D_n(t, t_{n0} + t_n) = \exp\left[-\left(\frac{i}{\hbar}\right) H_0(t - t_{n0} - t_n)\right]$$

— решение уравнения Шредингера в промежутке времени между n - и $(n+1)$ -м импульсами ($H_1 = 0$); $R_n(t, t_{n0})$ — реше-

ние уравнения Шредингера в момент времени t в период действия n -го импульса ($t_{n0} \leq t \leq t_{n0} + t_n$)

$$i\hbar \frac{\partial R_n(t, t_{n0})}{\partial t} = (H_0 + H_1)R_n(t, t_{n0}), \quad (\text{П.12})$$

где t_{n0} — время начала действия n -го импульса, t_n — его длительность (предполагается, что первый импульс начинает действовать в момент времени $t_{10} = 0$). В работе²⁰ в качестве начального условия при решении уравнений Шредингера для всех матриц R и D в выражении (П.11) применяли единичную матрицу E .

Используя представление взаимодействия⁴⁹, уравнение (П.12) можно переписать следующим образом:

$$R_n(t, t_{n0}) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}H_0(t - t_{n0})\right] \cdot \tilde{R}_n(t, t_{n0}), \quad (\text{П.13})$$

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{R}_n}{\partial t} = \tilde{H}_1 \tilde{R}_n,$$

где

$$\tilde{H}_1(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}H_0(t - t_{n0})\right] H_1(t) \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}H_0(t - t_{n0})\right].$$

В работе²⁰ решение уравнения (П.13) представлено в виде

$$\tilde{R}_n(t, t_{n0}) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{n0}}^t \tilde{H}_1(t') dt'\right]. \quad (\text{П.14})$$

Формула (П.14), а также представление матрицы эволюции в виде цепочки произведений матриц $S = D_n R_n \dots D_2 R_2 D_1 R_1$, каждая из которых находится с помощью уравнения Шредингера с единичными начальными условиями, справедливы, только если гамильтониан $\tilde{H}_1(t)$ в уравнении (П.13) не зависит от времени. Так как в данном случае $\tilde{H}_1(t)$ — функция времени, то в процедуру нахождения S требуется внести изменения. Они касаются вычисления матриц $R_n(t, t_{n0})$. В общем случае, если не использовать условий малости магнитных полей и $\omega_Q t_{1,2} \gg 1$, их следует находить с помощью уравнения (П.13). В качестве начального условия при решении этого уравнения нужно брать не E , а значение матрицы эволюции на предшествующем этапе $D_{n-1} R_{n-1}$.

Матрицу D_n в промежутке между действиями n -го и $(n+1)$ -го импульсов можно, как и прежде, представить в виде

$$D_n(t, t_{n0} + t_n) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}H_0(t - t_{n0} - t_n)\right],$$

который следует из решения уравнения Шредингера с единичным начальным условием. При этом значение матрицы эволюции в момент начала $(n+1)$ -го импульса вычисляется путем перемножения матриц $S = D_n R_n$. Например, для двухимпульсной методики регистрации спинового эха процедуру вычисления матрицы эволюции можно представить следующим образом:

$$S(t, 0) = D_2(t, \tau + t_2) \cdot R_2(\tau + t_2, \tau) \left| D_1(\tau, t_1) \cdot R_1(t_1, 0) \right|_E \quad (\text{П.15})$$

Чтобы избавиться от громоздкости, связанной с отображением начальных условий, введена сокращенная запись:

$$S = D_2 R_2 \times D_1 R_1, \quad (\text{П.16})$$

где символом $\times$ обозначена процедура вычисления матрицы R_2 с начальным условием $D_1 R_1$. Аналогичным образом изображена многоимпульсная цепочка

$$S = D_n R_n \times D_{n-1} R_{n-1} \times \dots \times D_2 R_2 \times D_1 R_1, \quad (\text{П.17})$$

где операция $\times$ определена выражениями (П.15) и (П.16).

Можно показать, что формула (П.17) переходит в выражение (П.11), использовавшееся ранее в работах по теории ядерного квадрупольного спинового эха,²⁰ если, помимо упоминавшихся выше условий ($\gamma H_e \ll \omega_Q$, $\gamma H_{\text{loc}} \ll \omega_Q$, $\omega_Q t_{1,2} \gg 1$), будет также выполнено соотношение

$$\gamma H_{e, \text{loc}} t_{1,2} \ll 1. \quad (\text{П.18})$$

Условие (П.18) накладывает на величину внешнего (или локального) поля в соединениях висмута ограничение $H_{e, \text{loc}} \ll 200$ Э. Если условие (П.18) выполняется, то уравнение (П.13) для матрицы $\tilde{R}_n$ сводится к уравнению

$$\frac{\partial \tilde{R}_n}{\partial t} = A \tilde{R}_n, \quad (\text{П.19})$$

где A — матрица, не зависящая от времени. Путем громоздких вычислений можно затем найти явное выражение для матрицы $\tilde{R}_n$. Если же условие (П.18) не выполняется, то матрицу $\tilde{R}_n$ можно найти, численно решив уравнение (П.13).

Полагая условие (П.18) выполненным и выражение (П.11) справедливым, можно вывести формулу для среднего значения проекции спина ядер на ось радиочастотной катушки $\langle I \rangle$, на основании которой построить расчетную схему моделирования ОСЭ для $H_{e, \text{loc}} \ll 200$ Э (последнее ограничение в обсуждаемых экспериментах, безусловно, выполнялось). Зная зависимость $\langle I \rangle$ от времени, можно найти производную $d\langle M \rangle / dt$ проекции ядерного магнитного момента ($\langle M \rangle = g \mu_B \langle I \rangle$), которой пропорциональна интенсивность сигнала спинового эха.

Согласно правилам метода матрицы плотности, средний спин ядерной подсистемы вычисляют по формуле

$$\langle I \rangle = \text{Sp}(\rho \hat{I}). \quad (\text{П.20})$$

В высокотемпературном приближении матрица плотности в начальный момент времени определяется формулой (П.8). Значение матрицы плотности в любой последующий момент времени находится с помощью выражения (П.9). Поскольку $\text{Sp}(\hat{I}) = 0$, выражение для среднего момента имеет вид

$$\langle I \rangle = C \cdot \text{Sp}(S H_0 S^{-1} I), \quad (\text{П.21})$$

где

$$C = -\frac{N}{(2I+1)kT}.$$

Используя формулу (П.11) для оператора эволюции S , можно получить выражение для вычисления среднего спина ядра после действия первого

$$\langle I \rangle = C \cdot \text{Sp}(D_1 R_1 H_0 R_1^{-1} D_1^{-1} I) \quad (\text{П.22})$$

и второго

$$\langle I \rangle = C \cdot \text{Sp}(D_2 R_2 D_1 R_1 H_0 R_1^{-1} D_1^{-1} R_2^{-1} D_2^{-1} I) \quad (\text{П.23})$$

радиочастотных импульсов.

Подставив в формулы (П.22) и (П.23) выражения для D_1 и D_2 и использовав представление взаимодействия, получим

$$\langle I \rangle = C \cdot \text{Sp}\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 t\right) \cdot \tilde{R}_1 H_0 \tilde{R}_1^{-1} \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 t\right) \cdot I\right], \quad (\text{П.24})$$

$$\langle I \rangle = C \cdot \text{Sp}\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0(t - \tau)\right) \cdot \right. \quad (\text{П.25})$$

$$\cdot \tilde{R}_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 \tau\right) \cdot \tilde{R}_1 H_0 \tilde{R}_1^{-1} \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 \tau\right) \cdot \tilde{R}_2^{-1} \cdot$$

$$\left. \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0(t - \tau)\right) \cdot I\right].$$

Используя далее представление операторов в базе собственных функций оператора $\hat{H}_0$ (П.2) и введя обозначение $\omega_{ij} = \lambda_i - \lambda_j$ (где $\lambda_i = E_i/\hbar$, E_i — собственные значения гамильтониана $\hat{H}_0$), можно получить выражения для среднего ядерного спина после первого (формула (П.26)) и второго (формула (П.28)) радиочастотных импульсов

$$\langle I \rangle = C \sum_{m,s} A_{ms}(t) I_{sm}, \quad (\text{П.26})$$

где

$$A_{ms}(t) = e^{i\omega_{sm}t} \sum_n \lambda_n (\tilde{R}_1)_{nm} (\tilde{R}_1^*)_{sn}, \quad (\text{П.27})$$

$$\langle I \rangle = C \sum_{m,s} B_{ms}(t, \tau) I_{sm}, \quad (\text{П.28})$$

$$B_{ms}(t, \tau) = \sum_{n,k,p} \left\{ \exp i\omega_{sm} \left[t - \left(1 + \frac{\omega_{np}}{\omega_{sm}} \right) \tau \right] \right\} \cdot \lambda_k (\tilde{R}_2)_{mn} (\tilde{R}_1)_{nk} (\tilde{R}_1^*)_{pk} (\tilde{R}_2^*)_{sp}. \quad (\text{П.29})$$

Поскольку $\hat{I}$ — эрмитов оператор и собственные значения гамильтониана $\hat{H}_0$ действительны, справедливы следующие соотношения: $A_{sm}^* = A_{ms}$, $B_{sm}^* = B_{ms}$. Следовательно, средние спины, вычисляемые по формулам (П.26), (П.28), являются действительными величинами.

Из формулы (П.29) видно, когда возникает сигнал спинового эха. Существование, чтобы гамильтониан (П.2), задающий масштаб расстояний между уровнями энергии (в данном случае квадрупольный гамильтониан (П.1)), не зависел от времени в отсутствие радиочастотного поля. Возникновение сигнала спинового эха происходит в моменты времени

$$t = \left(1 + \frac{\omega_{np}}{\omega_{sm}} \right) \tau,$$

определяемые отношением всевозможных частот гамильтониана (П.2). Среди них всегда присутствует спиновое эхо в момент времени $t = 2\tau$. Интенсивность сигнала определяется коэффициентами B_{ms} (см. формулу (П.29)), которые максимальны для резонансных частот, если частота радиочастотного поля близка к частотам ω_{sm} и ω_{np} .

С помощью выражения (П.28) можно также моделировать сигналы индукции, возникающие после первого и второго импульсов ($t = t_1$ и $t = \tau + t_2$). Формулы (П.28) и (П.29) показывают, что для ядер со спинами $I > 3/2$ можно наблюдать сигналы спинового эха не только в момент времени 2τ , но и, например, при $t = 3\tau$. Для спина $I = 3/2$ можно наблюдать спиновое эхо только в момент времени 2τ , поскольку имеется всего одна частота квадрупольного перехода. Возможность наблюдения сигналов спинового эха при $t = 3\tau$ зависит от интенсивности сигнала, определяемой выражением (П.29).

Формулы (П.26), (П.28) удобно использовать для вычисления среднего ядерного спина и при наличии постоянного магнитного поля. При изменении интервала времени между импульсами τ (см. уравнения (П.28), (П.29)) на огибающей спинового эха в присутствии постоянного внешнего или локального магнитного поля наблюдаются модуляции (биеения).²⁰ Их частота пропорциональна зеемановским расщеплениям уровней ядерного спина, описываемым гамильтонианом (П.2). Чтобы рассчитать огибающую спинового эха, необходимо при каждом значении τ находить абсолютный максимум выражения (П.29) при $t \sim 2\tau$.

Поскольку в гамильтониане (П.4) эффекты релаксации (затухания) сигнала спинового эха не учитывались, при моделировании их можно простейшим образом ввести путем умножения амплитуды спинового эха на фактор $\exp[-(1/2T_2^2)\tau^2]$, причем значение времени релаксации T_2 определяется из эксперимента.

Процедура моделирования сигналов квадрупольного спинового эха также должна учитывать геометрию взаимного расположения осей лабораторной $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ и кристаллографической (x, y, z) систем координат. Эту связь можно описать с помощью углов Эйлера α , β и γ . Связь между системой главных осей тензора ГЭП (x', y', z') и кристаллографической системой координат задается еще одним набором углов Эйлера — θ , φ и ψ . Ориентация вектора локального магнитного поля $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ относительно главных осей тензора ГЭП определяется углами θ_{loc} и φ_{loc} . Задание углов α , β , γ , θ , φ , ψ , θ_{loc} , φ_{loc} полностью определяет направление магнитных полей $\mathbf{H}_e$, $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ и $\mathbf{H}_{\text{H}}$ относительно системы главных осей (x', y', z') квадрупольного гамильтониана (П.2). Все скалярные произведения $\mathbf{H}_e \mathbf{I}$, $\mathbf{H}_{\text{loc}} \mathbf{I}$ и $\mathbf{H}_{\text{H}} \mathbf{I}$, входящие в гамильтонианы (П.2) и (П.3), также следует записывать в той же системе координат. Для этого в расчетную схему включается матрица D , являющаяся функцией углов θ , φ , ψ , α , β и γ , которая проецирует векторы $\mathbf{H}_e$ и $\mathbf{H}_{\text{H}}$ на главные оси тензора ГЭП.

Кристаллографически эквивалентные позиции, занимаемые атомами висмута в решетке соединения, могут быть магнитно неэквивалентными. В этом случае при включении внешнего магнитного поля каждый тип тензоров ГЭП определяется собственной системой главных осей (см. раздел III), так что средний ядерный спин следует рассчитывать для каждого направления главных осей ГЭП. Результирующее значение среднего спина ядерной подсистемы будет суммой вкладов от всех магнитно неэквивалентных тензоров ГЭП.

Для поликристаллического образца (порошка) вычисления проводят таким же образом. Отличие заключается в том, что рассчитанный средний спин следует усреднить по всем ориентациям кристаллитов относительно осей лабораторной системы координат. Это достигается усреднением по трем углам Эйлера — α , β и γ .

Таким образом, схема вычисления зависимости амплитуды спинового эха от интервала между радиочастотными импульсами τ при наличии слабого магнитного поля ($\ll 200$ Э) включает следующие этапы:

- 1) анализ симметрии тензоров ГЭП; нахождение матрицы D ; расчеты проводят для каждого из магнитно неэквивалентных тензоров ГЭП;
- 2) вычисление собственных значений и собственных функций гамильтониана $\hat{H}_0$ (см. формулу (П.2));
- 3) расчет матричных элементов операторов в представлении собственных функций оператора $\hat{H}_0$;
- 4) решение уравнения Шредингера (П.13) для нахождения матрицы $\hat{R}$ с единичным начальным условием;
- 5) вычисление коэффициентов A_{ms} и B_{ms} в формулах (П.27) и (П.29);
- 6) нахождение абсолютного максимума выражения (П.29);
- 7) учет релаксации сигнала спинового эха путем умножения на фактор $\exp[-(1/2T_2^2)\tau^2]$.

Литература

1. Е.А.Кравченко, В.Г.Орлов. *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.*, **49**, 418 (1994)
2. N.E.Ainbinder, G.A.Volgina, E.A.Kravchenko, A.N.Osipenko, A.A.Gippius, Fam Suan Hai, A.A.Bush. *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.*, **49**, 425 (1994)
3. Э.А.Кравченко, Фам Суан Хай, Ю.Ф.Каргин. *Неорг. материалы*, **33**, 1001 (1997)
4. Е.А.Кравченко, В.Г.Орлов, Fam Suan Hai, Yu.F.Kargin. *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.*, **53**, 504 (1998)
5. Yu.A.Buslaev, E.A.Kravchenko, L.Kolditz. *Coord. Chem. Rev.*, **82**, 1 (1987)
6. Yu.A.Buslaev, E.A.Kravchenko, M.Yu.Burtzev, L.A.Aslanov. *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 185 (1989)

7. V.G.Orlov. *J. Magn. Magn. Mater.*, **61**, 337 (1986)
8. P.T.Das, E.L.Hahn. *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York, London, 1958
9. N.Niizeki, M.Wachi. *Z. Kristallogr.*, **127**, 173 (1968)
10. С.Ф.Радаев, Л.А.Мурадян, Ю.Ф.Каргин, В.А.Сарин, В.Н.Канепит, В.И.Симонов. *Кристаллография*, **35**, 361 (1990)
11. B.C.Grabmaier, S.Haussühl, P.Klüfers. *Z. Kristallogr.*, **149**, 261 (1979)
12. E.A.Kravchenko, Yu.F.Kargin, V.G.Orlov, T.Okuda, K.Yamada. *J. Magn. Magn. Mater.*, **224** (3), 249 (2001)
13. E.A.Kravchenko, V.G.Morgunov, Yu.F.Kargin, A.V.Egorysheva, V.G.Orlov, M.P.Shlikov. *Appl. Magn. Res.*, **27** (1–2), 65 (2004)
14. V.G.Orlov, E.A.Kravchenko. *Physica B: Condens. Matter.*, **259**–**261**, 564 (1999)
15. E.A.Kravchenko, V.G.Orlov. *Physica B: Condens. Matter*, **312**–**313**, 772 (2002)
16. A.Vegas, F.H.Cano, S.Garsia-Blanco. *J. Solid State Chem.*, **17**, 151 (1976)
17. S.Filatov, Yu.Shepelev, R.Bubnova, N.Sennova, A.V.Egorysheva, Yu.F.Kargin. *J. Solid State Chem.*, **177**, 515 (2004)
18. Э.А.Кравченко, Ю.Ф.Каргин, А.В.Егорышева, Ю.А.Буслаев. *Координац. химия*, **27**, 578 (2001)
19. M.H.Cohen. *Phys. Rev.*, **96**, 1278 (1954)
20. T.P.Das, A.K.Saha. *Phys. Rev.*, **98**, 516 (1955)
21. P.J.Bryant, S.Hacopian. *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.*, **41**, 141 (1985)
22. B.Aurivillius. *Chem. Scr.*, **24**, 125 (1984)
23. M.A.Kennard, J.Darriet, J.Granec, A.Trassand. *J. Solid State Chem.*, **117** (1), 201 (1995)
24. E.A.Kravchenko, V.G.Orlov, V.G.Morgunov, Yu.F.Kargin, A.V.Egorysheva, M.P.Shlikov. *Hyperfine Interact.* (in the press)
25. В.Г.Гребинник, В.Н.Дугинов, В.А.Жуков, Б.Ф.Кириллов, Е.А.Кравченко, Т.Н.Мамедов, Б.А.Никольский, В.Г.Ольшевский, В.Г.Орлов, А.В.Пирогов, В.Ю.Помякушин, А.Н.Пономарев, В.А.Суетин. *Ядерная физика*, **56** (2), 71 (1993)
26. V.N.Duginov, V.G.Grebinnik, T.N.Mamedov, V.G.Olshevsky, V.Yu.Pomjakushin, V.A.Zhukov, B.F.Kirillov, B.A.Nikolsky, V.G.Orlov, A.V.Pirogov, A.N.Ponomarev, V.A.Suetin, E.A.Kravchenko. *Hyperfine Interact.*, **85**, 197 (1994)
27. В.Г.Гребинник, В.Н.Дугинов, В.А.Жуков, Э.А.Кравченко, И.А.Кривошеев, Т.Н.Мамедов, Б.А.Никольский, В.Г.Ольшевский, В.Г.Орлов, В.Ю.Помякушин, А.Н.Пономарев, В.А.Суетин. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **108**, 878 (1995)
28. A.I.Kharkovskii, V.I.Nizhankovskii, E.A.Kravchenko, V.G.Orlov. *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.*, **51**, 665 (1996)
29. V.I.Nizhankovskii, A.I.Kharkovskii, V.G.Orlov. *Ferroelectrics*, **279**, 175 (2002)
30. R.W.Cochrane, R.Harris, M.J.Zuckermann. *Phys. Rep.*, **48**, 1 (1978)
31. V.G.Orlov, A.A.Bush, S.A.Ivanov, V.V.Zhurov. *J. Low Temp. Phys.*, **105**, 1541 (1996)
32. В.Г.Орлов, А.А.Буш, С.А.Иванов, В.В.Журов. *Физика тв. тела*, **39**, 865 (1997)
33. A.B.Kuz'menko, E.A.Tishchenko, V.G.Orlov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 6199 (1996)
34. V.N.Denisov, A.N.Ivlev, A.S.Lipin, B.N.Mavrin, V.G.Orlov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 4967 (1997)
35. P.W.Selwood. *Magnetochemistry*. Interscience, New York, 1956
36. H.A.Harwig. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **444**, 151 (1978)
37. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. Наука, Москва, 1982
38. И.Е.Дзялошинский. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **37**, 881 (1959)
39. Д.Н.Астров. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **38**, 984 (1960)
40. V.J.Folen, G.T.Rado, E.W.Stadler. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 607 (1961)
41. H.Schmid. In *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*. (Eds A.J.Freeman, H.Schmid). Gordon and Breach, London, 1975. P. 121
42. S.L.Hou, N.Bloembergen. *Phys. Rev.*, **138**, A1218 (1965)
43. А.Б.Брик, И.В.Матяш, С.С.Ищенко. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **79**, 1902 (1980)
44. С.Е.Мооре. In *Atomic Energy Levels. Vol. 1*. Circular 468, N.B.S., Washington, 1949
45. O.K.Andersen. *Phys. Rev.*, **12**, B3060 (1975)
46. P.Hohenberg, W.Kohn. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
47. V.I.Anisimov, J.Zaanen, O.K.Andersen. *Phys. Rev. B*, **44**, 943 (1991)
48. P.W.Anderson. *Solid State Phys.*, **14**, 99 (1963)
49. К.Блум. *Теория матрицы плотности и ее приложения*. Мир, Москва, 1983

MAGNETIC PROPERTIES OF BISMUTH(III) OXY COMPOUNDS

E.A.Kravchenko, V.G.Orlov, M.P.Shlykov

*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954–1279
Russian Research Centre «Kurchatov Institute»
1, Pl. Kurchatova, 123182 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)196–1870*

Nuclear quadrupole resonance and SQUID-magnetometry data on the magnetic properties of bismuth(III) oxy compounds comprising neither d- nor f-elements are surveyed and systematically described. The magnetic properties, not conventionally expected in the Main Group element substances, were found to exist in most of the compounds discussed. The results of examination of the zero-field ^{209}Bi NQA line shapes, the Zeeman-perturbed patterns in external fields of various orientations with respect to the crystal axes, and the spin-echo envelopes in $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, BaBiO_2Cl were interpreted assuming that ordered magnetic fields from 30 to 250 G, which notably exceed the dipole nuclear magnetic fields, exist in the compounds. The magnetoelectric effect was observed in the $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ single crystal, and the paramagnetism depending on the thermal prehistory of the crystal was found using a SQUID-technique. The questions concerning the origin of unusual magnetic and electronic properties of the titled compounds are discussed.
Bibliography — 49 references.

Received 5th August 2005